FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

144. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 144

Inhaltsverzeichnis.

Heft 2

Originalabhandlungen.

Seite

Dresia, H., Untersuchungen zur Kaliumbestimmung in Lösungen mit dem Geiger-Müller-Zählrohr. Mit 8 Textabbildungen 81

Bode, H., Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbaminate in der Analyse. 3. Mitteilung. Die photometrische Bestimmung des Tellurs und seine Abtrennung von großen Mengen Selen. 90

Schleicher, A., Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen. VI. Katalyse bei Redox-Titrationen. Mit 1 Textabbildung 100

Theis, M., Die direkte maßanalytische Bestimmung des Aluminiums mit Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) 106

v. Gizycki, F., und **L. Reppel,** Farbreaktionen der Substitutionsprodukte des Harnstoffs 109

Castiglioni, A., und **M. Vietti,** Über die papierchromatographische Analyse der Mischungen von Coffein, Aspirin und Phenacetin 112

Gagliardi, E., und **M. Theis,** Qualitativer Nachweis von Magnesium mittels einiger einfacher Monoazofarbstoffe. 1. Mitteilung 113

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Aachen
(Direktor: Prof. Dr. phil. W. Fuchs).

Untersuchungen zur Kaliumbestimmung in Lösungen mit dem Geiger-Müller-Zählrohr.

Von
H. Dresia.

Mit 8 Textabbildungen.

(Eingegangen am 8. September 1954.)

A. Einleitung.

Das Kalium besitzt wie Uran, Thorium, Aktinium und deren radioaktiven Folgeprodukte eine natürliche Radioaktivität. Das ^{40}K-Isotop, welches im natürlichen Isotopengemisch aller terrestrischen Kaliumvorkommen mit einer Häufigkeit von 0,012% auftritt, zerfällt in das stabile ^{40}Ca- bzw. ^{40}Ar-Isotop. Beim β-Zerfall in das ^{40}Ca-Isotop wird eine β-Strahlung von 1,36 MeV Maximalenergie emittiert, während bei der zweiten möglichen Zerfallsart zunächst durch K-Einfang ein angeregter ^{40}Ar-Kern entsteht, der dann durch Emission eines γ-Quants von 1,46 MeV in den Grundzustand des Argons übergeht. Die spezifische Aktivität, das ist die Anzahl der ^{40}K-Zerfälle je sec in 1 g Kalium, beträgt nach neueren Untersuchungen von F. G. Houtermans, O. Haxel und Heintze[4] $n_\beta = 27{,}1$ β- und $n_\gamma = 3{,}1$ γ-Zerfälle, was einer resultierenden Halbwertszeit von $1{,}33 \cdot 10^9$ Jahren entspricht. Diese spezifische Aktivität ist ausreichend, um das Kalium, wenn es in genügender Menge vorliegt, mit besonderen Typen von Geiger-Müller-Zählrohren in Gegenwart aller anderen möglichen Elemente und Verbindungen, die ihrerseits keine merkliche Radioaktivität besitzen, quantitativ zu bestimmen.

Gaudin und Pannell[3] sowie K. Scheel[5] konnten bei pulverförmigen Substanzen radiologische Kaliumbestimmungen mit gutem Erfolg durchführen, während Barnes und Salley[1] nach der gleichen Methode den Kaliumgehalt in Lösungen ermittelten. Die bisherigen Untersuchungen über die radiologische Kaliumbestimmung beschränkten sich fast ausschließlich auf industrielle Serienanalysen, wo jeweils genügend Substanzmenge für die Messung zur Verfügung steht.

Das Ziel dieser Arbeit ist, die radiologische Kaliumbestimmung in Lösungen theoretisch und experimentell genauer zu untersuchen, besonders im Hinblick auf ihre mögliche Anwendung bei Laboranalysen, wo oft nur kleine Lösungsmengen mit geringer Kaliumkonzentration zur Verfügung stehen. Bei Lösungen ist der große Vorteil gegeben, daß eine Strahlungsmessung allgemein wesentlich leichter reproduzierbar ist als

bei pulverförmigen Substanzen, wo zunächst durch bestimmte Aufbereitungsverfahren der Einfluß der Korngröße und vom Schüttgewicht eliminiert werden muß. Bei Serienanalysen, wo solche Aufbereitungsverfahren entwickelt und beherrscht werden, braucht natürlich die Messung trockener Substanzen keine wesentliche Einschränkung gegenüber denjenigen in Lösung zu erfahren, vielmehr hat man dann noch den wesentlichen Vorteil, daß infolge der größeren Kaliumkonzentration die Meßdauer verkürzt werden kann.

B. Theoretische Betrachtungen zur Empfindlichkeit der ^{40}K-Messung.

Die Empfindlichkeit und die Meßgenauigkeit bei der Kaliumbestimmung mittels Zählrohrmessung wird, abgesehen von der vorgegebenen Kaliumkonzentration, durch die Absorption und Streuung der β-Strahlung in den Zählrohrwandungen und in der Lösung bestimmt. Unsere Untersuchungen wurden mit den üblichen Becherflüssigkeitszählrohren nach Abb. 1 durchgeführt.

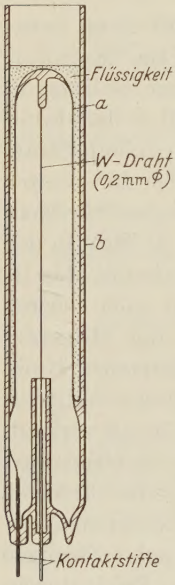


Abb. 1. Becherflüssigkeitszählrohr.

Bei diesen Zählrohren, die ganz aus Glas bestehen, ist die Reproduzierbarkeit der Messung, bedingt durch die geometrische Anordnung der zu messenden radioaktiven Substanz zum Zählrohr, von selbst durch die Form des Zählrohres gegeben. Der nach oben geschlossene, dünnwandige Innenzylinder (a), das eigentliche Zählrohr, ist unten mit dem äußeren Glaszylinder (b) verschmolzen. In den Zwischenraum der beiden Zylinder wird die aktive Lösung eingefüllt, so daß das Zählrohr konzentrisch und gleichmäßig von der Flüssigkeit umgeben ist. Durch diese Zählrohrgeometrie wird ferner erreicht, daß die Streuung der β-Teilchen an den Wandungen konstant bleibt. Da für Zählrohre dieser Art die Ansprechwahrscheinlichkeit für γ-Strahlen nur ungefähr $^1/_{100}$ derjenigen für β-Strahlen ist und nur 3,1 γ-Quanten bei 27,1 β-Zerfällen emittiert werden, können wir die γ-Aktivität bei unseren Untersuchungen ganz vernachlässigen. Um von den stattfindenden β-Zerfällen möglichst viele mit dem Zählrohr registrieren zu können, muß die Eigenabsorption der β-Strahlung in der Lösung und die Absorption in der Zählrohrwand möglichst niedrig gehalten werden.

Die Absorption für ein paralleles β-Strahlenbündel erfolgt nach dem Exponentialgesetz

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\varrho} x} \tag{1}$$

Dabei ist $I(x)$ die Strahlungsintensität hinter einer Schichtdicke x, gemessen in g/cm^2; $\frac{\mu}{\varrho}$ ist der Massenabsorptionskoeffizient des absorbie-

renden Mediums. Die maximale Reichweite R_{max} ergibt sich nach der Beziehung von Feather aus der Maximalenergie E_{max} (MeV).

$$R_{max} = 0{,}543\, E_{max} - 0{,}16\ [g/cm^2] \tag{2}$$

Für die β-Strahlung des ^{40}K mit $E_{max} = 1{,}36\ MeV$ wird $R_{max} = 0{,}58\ g/cm^2$. Da aber alle emittierten β-Teilchen nicht die gleiche Energie besitzen, sondern sich nach Art eines Spektrums in Abb. 2 verteilen, ist die mittlere Reichweite wesentlich kleiner als die nach Gleichung (2) errechnete. Die Empfindlichkeit eines Becherflüssigkeitsrohres wird desto größer sein, je dünnwandiger der innere Glaszylinder ist. Die Flüssigkeitsschicht zwischen den beiden Glaszylindern braucht nicht wesentlich größer zu sein, als der mittleren Reichweite der β-Strahlung entspricht.

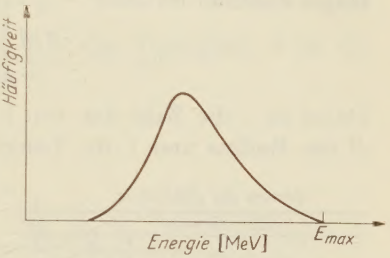


Abb. 2. Schematische Darstellung eines β-Energiespektrums.

Es empfiehlt sich, als Maß für die Empfindlichkeit eines Becherflüssigkeitszählrohres den Nutzeffekt oder die Massenempfindlichkeit einzuführen. Der Nutzeffekt ist

$$\eta = \frac{\text{Zahl der gezählten Zerfallsakte}}{\text{Zahl aller im Zählrohr stattfindenden Zerfallsakte}} \tag{3}$$

Bei einem β-Strahler mit geringen spezifischen Aktivitäten wie beim Kalium ist es für die Praxis vorteihafter, die Massenempfindlichkeit E_m anzugeben; sie ist

$$E_m = \frac{\text{Zahl der gezählten Zerfallsakte je Minute}}{\text{Gramm des aktiven Elements im Zählrohr}} \tag{4}$$

Ist E die spezifische Aktivität, gemessen in Millicurie (mC) im Gramm, dann besteht zwischen Gl. (3) und (4) die Beziehung

$$\eta = \frac{E_m}{60 \cdot E} \tag{5}$$

Im folgenden soll versucht werden, rechnerisch eine Abschätzung des Nutzeffektes bzw. der Massenempfindlichkeit durchzuführen, wobei bekannte Daten über die Absorption der β-Strahlung des künstlich radioaktiven Phosphorisotops ^{32}P verwendet werden.

Da die Empfindlichkeit nicht über die ganze Länge des Zählrohres konstant ist, sondern an den Enden, wo die Wandstärke und die Flüssigkeitsschicht dicker werden, wesentlich geringer ist als über dem mittleren Teil des Rohres, machen wir für die Berechnung des Nutzeffektes η_∞ zunächst die Annahme, daß das Zählrohr unendlich lang und die Dicke der Glaswand und der Flüssigkeitsschicht über die ganze Rohrlänge

gleichmäßig ist. Die Korrektur zum vorgegebenen, endlich langen Zählrohr wird dann durch ein abzuschätzendes schädliches Volumen V_S, das keinen Beitrag zum Zähleffekt liefert, berücksichtigt. Der korrigierte Nutzeffekt ist dann:

$$\eta = \eta_\infty \left(1 - \frac{V_s}{V}\right) \tag{6}$$

V ist das Flüssigkeitsvolumen. Der Nutzeffekt η_∞ für ein unendlich langes Zählrohr ist dann

$$\eta_\infty = \frac{\gamma \cdot 2\,\pi l \int_0^s (R+y)\,\omega(y)\,\psi(y)\,dy}{\gamma \cdot \pi l\,[(R+S)^2 - R^2]}. \tag{7}$$

Dabei ist γ die Zahl der von 1 ml der Lösung emittierten β-Teilchen, R der Radius und 1 die Länge des Zählrohres; S ist die Dicke der Flüssigkeitsschicht. Die Integrationsvariable y ist der Abstand des Volumenelements dV von der Zählrohrwand (vgl. Abb. 3). $\gamma \cdot l\,2\,\pi\,(R+y)\,dy$ ist die Anzahl der von einem hohlzylinderischen Volumenelement dV emittierten β-Teilchen.

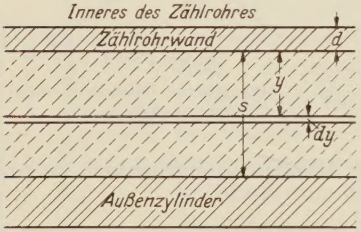


Abb. 3. Schnitt durch das Zählrohr.

Multipliziert man diesen Wert mit

$$w(y) = \frac{\Omega}{4\pi} \tag{8}$$

wobei Ω der Raumwinkel ist, unter dem das Zählrohr von einem Punkt im Abstand y von der Zählrohrwand aus erscheint, so erhält man die Anzahl aller β-Teilchen aus diesem Volumenelement, die das Zählrohr träfen, wenn keine Absorption vorhanden wäre. $\psi(y)$ ist der Bruchteil der β-Teilchen, die von der Flüssigkeitsschicht und der Zählrohrwand durchgelassen werden. Im Nenner von Gl. (7) steht die Anzahl aller tatsächlich stattfindenden Zerfallsakte in der Zählrohrflüssigkeit.

Nach Abb. 4 ist:

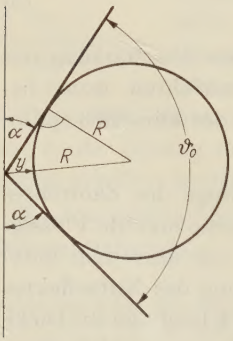


Abb. 4.

$$\sin\frac{\vartheta_o}{2} = \frac{R}{R+y} \approx 1 - \frac{y}{R};\ \text{für } y \ll R \tag{9}$$

und

$$\vartheta_o = \pi - 2\,\alpha. \tag{10}$$

Näherungsweise ist dann:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\,y}{R}}. \tag{11}$$

Für den Nutzeffekt η_∞ können wir dann schreiben:

$$\eta_\infty = \frac{2\int_0^s (R+y)\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{2\,y}{R}}\right)\psi(y)\,dy}{[(R+S)^2 - R^2]}. \tag{12}$$

Da bei den von uns verwendeten Zählrohren die Schichtdicke S der Flüssigkeit klein gegen den

Zählrohrradius R ist, können Glieder der Größenordnung $(\frac{S}{R})^2$ mit hinreichender Genauigkeit vernachlässigt werden. In dieser Näherung läßt sich die Absorptionsfunktion $\psi(y)$ einführen, die von Vincent[6] für den Fall der ebenen, absorbierenden Platte für einige β-Strahler im 4π-Zählrohr gemessen wurde. Diese Absorptionsfunktion ist in Abb. 5 für den künstlichen β-Strahler des Phosphorisotops ^{32}P wiedergegeben. Dabei ist x die Flächendichte der absorbierenden Platte, die sich zusammensetzt aus

$$x = \varrho_g d + \varrho_F \cdot y \tag{13}$$

ϱ_g und ϱ_F sind die Dichten des Glases bzw. der Flüssigkeit, d ist die geometrische Wandstärke des Zählrohres.

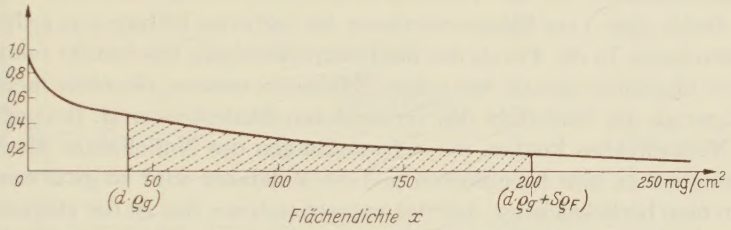


Abb. 5. Absorptionskurve der ^{32}P-β-Strahlung.

Die für Aluminium als Absorbermaterial aufgenommene Absorptionskurve können wir ohne weiteres auf Glas und Kaliumlösungen übertragen, da sowohl Glas als auch die Lösungen annähernd das gleiche Verhältnis von Ordnungszahl zu Atomgewicht wie Aluminium haben. Die Absorptionskurve in Abb. 5 können wir näherungsweise durch die Formel

$$\psi(y)_{^{32}P} = \psi_0 - \frac{\beta_1}{R}\, y + \frac{\beta_2}{R^2}\, y^2 \tag{14}$$

wiedergeben.

Aus der Integration von Gl. (12) folgt schließlich

$$\eta_\infty = \frac{\psi_0}{2}\left(1 - 0{,}6\sqrt{\frac{S}{R}} - 2\,\frac{\beta_1}{\varrho_0}\,\frac{S}{R}\right). \tag{15}$$

Für die Flüssigkeitsdichte $\varrho_0 = 1{,}08$ g/ml zeigt Abb. 5 den Wert $\psi_0 = 0{,}48$ und $\frac{\beta_1}{R} = 0{,}54$.

Für die Zählrohrwandstärke 40 mg/cm², $S = 0{,}15$ cm und $R = 0{,}9$ cm wird der Nutzeffekt η_∞ für den ^{32}P-β-Strahler $\eta_\infty = 8{,}75\%$. Berücksichtigt man noch eine Verminderung des Nutzeffektes durch das schädliche Volumen von etaw 10%, dann wird $\eta = 8\%$, in guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Nutzeffekt von 8,7%[2]. Die Absorptionsfunktion Gl. (14) können wir näherungsweise auch auf die β-Strahlung des ^{40}K anwenden, wenn wir sie mit dem Verhältnis $a = 0{,}77$ der maximalen Reichweite der ^{40}K- zur ^{32}P-β-Strahlung multiplizieren. Für ^{40}K ergibt sich dann schließlich ein Nutzeffekt $\eta = 6\%$, gegenüber dem gemessenen Wert von $\eta = 7\%$.

Diese Abschätzung ist für unsere Zwecke durchaus befriedigend, da es bei diesen quantitativen Überlegungen lediglich darauf ankommen soll, theoretisch eine untere Grenze für die Kaliumbestimmung zu finden.

Reduziert man die Wandstärke des Glaszählrohres bis auf die äußerst zulässige Stärke von etwa 20 mg/cm² und macht den Zwischenraum S zwischen beiden Glaszylindern nur ungefähr 1 mm breit, dann kann man denNutzeffekt maximal bis auf etwa 13—14% steigern, also rund verdoppeln. Ein Nutzeffekt von 14% würde bedeuten, daß noch 50 mg Kalium im Zählrohr einen Nettozähleffekt von 12 Imp/min ergeben; 10 mg Kalium noch 2,4 Imp/min. Diese Nettoeffekte sind aber schon von der gleichen Größenordnung, wie der Nulleffekt des beschriebenen Becherzählrohres, der durch eine 5 cm Bleibeschirmung bis auf etwa 10 Imp/min reduziert werden kann. In der Praxis der Zählrohrmeßtechnik beschränkt man sich jedoch allgemein darauf, nur solche Effekte zu messen, die nicht merklich geringer als der Nulleffekt des verwendeten Zählrohres sind. Bei geringeren Nettoeffekten können die Schwankungen des Nulleffektes die Meßgenauigkeit zu sehr beeinflussen und die Meßdauer wird zu groß werden, wenn man berücksichtigt, daß der wahrscheinliche, das ist der statistische Fehler, sich aus $0{,}67\sqrt{n}$ bestimmt, wobei n die Anzahl der in der Zeit t gezählten Impulse ist. Bei einem Gesamteffekt = Nulleffekt + Nettoeffekt von ungefähr 15 Imp/min müßte man etwa 120 min lang messen, um mit einem wahrscheinlichen Fehler von 1,5% zu messen, dabei wird natürlich vorausgesetzt, daß der Nulleffekt und seine Schwankungen genügend genau bekannt sind. Nach dieser Abschätzung ist eine untere Grenze der radiologischen Kaliumbestimmung bei 30—50 mg gegeben. Die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist aus Tab. 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

Nr.	Lösung	Nettozähleffekt [Imp/min]	Meßdauer [min]	Kaliumgehalt [g]		Differenz [g]	Fehler [%]
				radiologisch	gravimetrisch		
1	KCl	61,05	10	0,500	0,506	0,006	1,2
2	KCl	30,82	50	0,248	0,253	0,005	2,0
3	KCl	4,9	60	0,038	0,038	0,0	0,0
4	KJ	87,24	70	0,856	0,874	0,018	2,1
5	KJ	59,20	30	0,532	0,528	0,004	0,8
6	KJ	9,19	70	0,072	0,073	0,001	1,4

C. Abhängigkeit der Zählrohrempfindlichkeit von der Dichte und der chemischen Zusammensetzung.

Um die Abhängigkeit der Massenempfindlichkeit E_m von der Absorption und der chemischen Zusammensetzung der Lösung zu untersuchen, wurden verschiedene Kaliumlösungen: KCl, KJ und (KCl + NaOH) in

dem Dichtebereich von 1—1,28 g/ml untersucht. In Abb. 6 ist die Massenempfindlichkeit E_m für ein Becherflüssigkeitszählrohr mit 10 ml Füllvolumen in Abhängigkeit von der Dichte und der chemischen Zusammensetzung dargestellt.

Wie man leicht erkennen kann, ist E_m für die untersuchten Lösungen unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, dagegen merklich

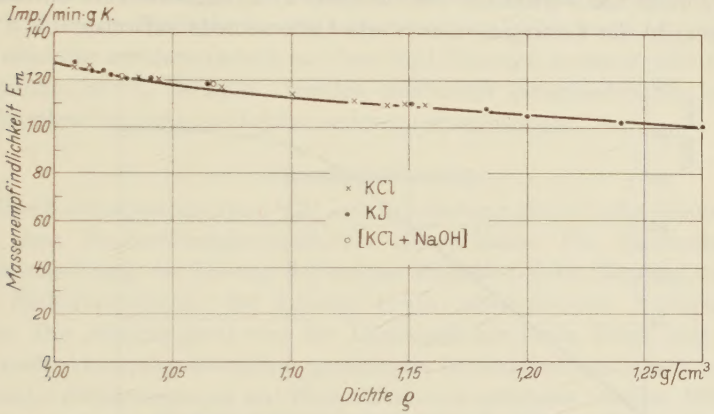


Abb. 6. Abhängigkeit der Massenempfindlichkeit E_m von der Dichte und der chemischen Zusammensetzung der Lösung.

abhängig von der Dichte der Lösung. Alle Punkte der Kurve wurden mit einem statistischen Fehler von 1—1,5% gemessen. Die Kurve in Abb. 6 zeigt eine leichte Durchbiegung nach unten, was infolge der exponentiellen

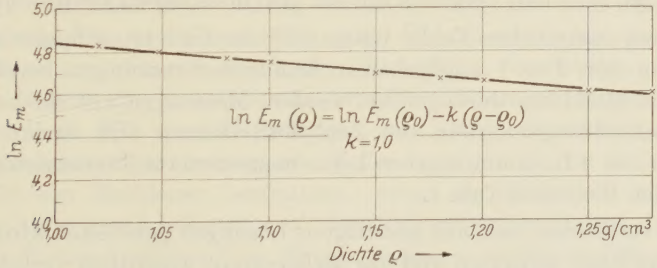


Abb. 7. Beziehung zwischen ln E_m und Dichte.

Absorptionsfunktion für β-Strahlen zu erwarten ist. Trägt man daher den Logarithmus von E_m auf (Abb. 7), so erhält man genau eine Gerade, so daß die Kurve in Abb. 6 durch die folgende Exponentialfunktion

$$E_m(\varrho) = E_m(\varrho_0)\, e^{-k(\varrho - \varrho_0)} \tag{16}$$

beschrieben werden kann. $E_m(\varrho_0)$ ist die Massenempfindlichkeit bei der Dichte $\varrho_0 = 1$ g/ml, ϱ ist die Dichte der Lösung. Die Konstante k ist eine

charakteristische Konstante für das verwendete Zählrohr und kann aus der Steigung der Geraden in Abb. 7 abgelesen werden; im vorliegenden Fall ist $k = 1$. Zur Eichung eines Becherflüssigkeitszählrohres wird es daher ausreichen, ein paar Eichpunkte mit reiner Kaliumsalzlösung z. B. KCl oder K_2CO_3 usw. bei verschiedenen Dichten zu messen. Merkliche Abweichungen von den vorstehenden Ergebnissen sind jedoch zu erwarten, wenn das Verhältnis von mittlerer Ordnungszahl zum mittleren Atomgewicht der Lösung nennenswerte Unterschiede aufweist.

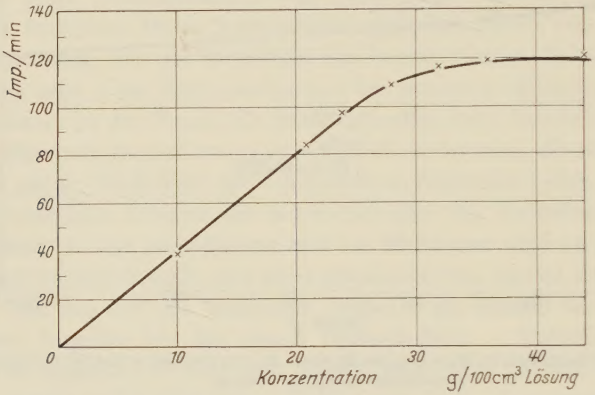


Abb. 8. Löslichkeitskurve eines Kalidüngesalzes (38,8% K_2O).

Der Kaliumgehalt von bekannten KCl- und KJ-Lösungen wurde unter Berücksichtigung der Gl. (16) mit dem 10 ml-Becherzählrohr gemessen; Tab. 1 (S. 86) zeigt den Vergleich mit der gravimetrischen Bestimmung.

Mit einem zusätzlichen Fehler bis zu 0,5% in der letzten Spalte konnten alle in der Tab. 1 angegebenen Kaliumbestimmungen bereits in 10—30 min Meßdauer durchgeführt werden. Messungen mit einem kleineren Becherflüssigkeitsrohr von 2 ml Füllvolumen und einem Nulleffekt von nur 4 Imp/min ergaben keine nennenswerte Verbesserung gegenüber den Werten in Tab. 1.

Um zu vermeiden, daß mit gesättigten Lösungen gearbeitet wird, wobei Niederschläge auftreten und das Meßergebnis wesentlich verfälschen können, kann man in kürzester Zeit eine Löslichkeitskurve mit dem Zählrohr aufnehmen. Die Kurve in Abb. 8 ist für ein übliches Kalidüngesalz mit 38,8% K_2O-Gehalt aufgenommen worden. Bei diesem Salz würde es sich empfehlen, die Messungen nur mit Lösungskonzentrationen bis zu 20% durchzuführen. Beträchtliche Analysenfehler können natürlich auftreten, wenn neben Kalium noch andere radioaktive Substanzen vorhanden sind. Rubidium, Samarium und Cassiopeium, die ebenfalls eine natürliche Radioaktivität besitzen, haben eine nur ganz

schwache Strahlung, die die Kaliummessung nicht stören können. Dagegen stören erheblich die β-Strahlung von UX_2 im natürlichen Uranvorkommen und Mesothorium M_s-TH-2 im Thorium. Es wurde daher mit dem gleichen 10 ml-Flüssigkeitszählrohr die Massenempfindlichkeit E_m für Uran gemessen: sie beträgt 78 400 Imp/min für 1 g Uran im Zählrohr. Sie ist also etwa 600 × größer als die des Kaliums. Spuren von 0,1% Uran in der kaliumhaltigen Substanz würden bei einer Bestimmung von 1 g Kalium im Zählrohr bereits einen Analysenfehler von 5,5% ergeben. Da aber der mittlere Gehalt an Uran und Thorium in der Erdkruste nur ungefähr 10^{-4}% beträgt, werden merkliche Analysenfehler bei der Kaliumbestimmung nur höchst selten zu erwarten sein.

Zusammenfassung.

Eine Kaliumbestimmung läßt sich in Lösungen relativ schnell und leicht mit dem Becherflüssigkeitszählrohr durchführen. Die chemische Zusammensetzung der Lösung hat keinen Einfluß auf die Messung, solange die Elektronendichte der Lösung keine nennenswerten Unterschiede zeigt. Die Abhängigkeit von der Lösungsdichte kann durch eine exponentielle Absorptionsfunktion quantitativ beschrieben und durch wenige, einfache Eichmessungen mit Reinsubstanzen gefunden werden. Mögliche Analysenfehler, die durch Beimengungen anderer radioaktiver Substanzen wie Thorium und Uran verursacht werden können, wurden diskutiert und durch Eichmessungen mit UX_2 abgeschätzt. Uran bzw. Thoriumvorkommen können nur dann die radiologische Kaliumbestimmung beeinträchtigen, wenn sie etwa eine 1000fache Anreicherung gegenüber den gewöhnlichen terrestrischen Materialien haben. Die Massenempfindlichkeit von Zählrohren wurde berechnet und mit dem Experiment verglichen. Die verhältnismäßig gute Übereinstimmung ergab, daß bei einem erreichbaren maximalen Nutzeffekt von nahezu 14% die untere Grenze der Kaliumbestimmungen in Lösungen bei etwa 20 mg Kalium liegt. Mit einer Genauigkeit von 2—3% lassen sich, wie aus Vergleichsmessungen hervorgeht, Kaliummengen bis zu 30 mg innerhalb 30 min Meßdauer bestimmen, wenn der Nulleffekt und seine Schwankung genau bekannt sind. Bei Kaliumbestimmungen, bei denen größere Konzentrationen bzw. Substanzmengen vorliegen, läßt sich eine radiologische Kaliumbestimmung wesentlich genauer und schneller durchführen.

Die vorliegenden Messungen konnten in den Praktikumsarbeiten des Chemisch-Technischen Instituts der Technischen Hochschule Aachen von den Praktikanten leicht reproduziert werden. Die Untersuchungen mit dem kleinen 2 ml-Becherflüssigkeitszählrohr und weitere Untersuchungen zur radiologischen Kaliumbestimmung werden ebenfalls im Rahmen des Praktikums bearbeitet.

Literatur.

[1] Barnes, R. B., and D. J. Salley: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 4 (1943), vgl. diese Z. **129**, 82 (1949). — [2] Dresia, H.: Diplomarbeit. Göttingen 1951. — [3] Gaudin, A. M., and J. H. Pannell: Analyt. Chemistry **20**, 1156 (1948). — [4] Houtermans, F. G., O. Haxel u. J. Heintze: Z. Physik **128**, 657 (1950). — [5] Scheel, K. C.: Angew. Chem. **66**, 102 (1954.) — [6] Vincent, D.: Diplomarbeit. Göttingen 1950.

H. Dresia, Aachen, Templergraben 55.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Mainz und dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbaminate in der Analyse.

3. Mitteilung.

Die photometrische Bestimmung des Tellurs und seine Abtrennung von großen Mengen Selen.

Von

Helmut Bode.

(Eingegangen am 14. September 1954.)

Verbreitete Anwendung zur Bestimmung kleiner Mengen Tellur hat die Messung der Absorption von Tellursolen gefunden, wie sie bei der Reduktion von tellurhaltigen Lösungen mit Natriumhypophosphit[8, 9, 23, 18], $SnCl_2$[24] oder anderen Reduktionsmitteln erhalten werden. Das Absorptionsspektrum dieser Tellursole wird in seiner Form durch Abweichungen in den Versuchsbedingungen erheblich beeinflußt[17, 18]; auch stören kleinste Mengen Selen, da dieses Element unter den Versuchsbedingungen ebenfalls reduziert wird und so die Ergebnisse verfälscht.

Die Färbung, die bei der Auflösung von elementarem Tellur in konzentrierter Schwefelsäure auftritt, ist ebenfalls zur Bestimmung des Tellurs vorgeschlagen worden[26]. Die erhaltenen Werte werden jedoch beträchtlich durch die Erhitzungsdauer der schwefelsauren Lösung und den Wassergehalt der Säure bestimmt. Die Anwesenheit von Selen stört auch hier.

Bei der Überführung des Tellurs in den gelb gefärbten Jodokomplex[16, 14] wird die Bestimmung dadurch erschwert, daß die zur Anwendung kommende saure Kaliumjodidlösung beim Stehen an der Luft, besonders bei Belichtung, elementares Jod ausscheidet, was allerdings bis zu einem gewissen Grade durch Anwendung einer angesäuerten Kaliumjodidlösung gleicher Konzentration als Vergleichslösung kompensiert werden kann. Die starke Abhängigkeit von der Säure- und der Kaliumjodidkonzentration, sowie die Tatsache, daß anwesendes Selen

bei den Versuchsbedingungen unter Jodabscheidung zum Element reduziert wird, machen die Anwendung des Verfahrens etwas delikat.

Tellur bildet mit der Diäthyldithiocarbaminsäure* eine gelb gefärbte Verbindung der Zusammensetzung $Te(DDTC)_4$,[5] die in wäßrigen Lösungen schwer, in organischen Lösungsmitteln, z. B. CCl_4, dagegen leicht löslich ist. Die gelben Lösungen dieser Verbindung in CCl_4 sind relativ beständig — bei Vermeidung einer Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht wenigstens 30 min — und hinsichtlich ihrer Farbtiefe recht gut und ohne besonderen Aufwand reproduzierbar. Diese Verbindung läßt sich noch unter Bedingungen erhalten, bei denen sich die analoge Verbindung von Selen nicht mehr bildet[4, 5]. Es schien deshalb interessant, die Brauchbarkeit von DDTC zur quantitativen photometrischen Bestimmung des Tellurs und zu seiner Abtrennung von Selen zu untersuchen.

1. Reagenzien und Apparaturen.

Es wurden die gleichen Reagenzien und Apparaturen verwendet, wie sie in den anderen Veröffentlichungen dieser Reihe[3, 4, 5] beschrieben sind. Darüberhinaus gelangten zur Anwendung:

1. Tellur-Stammlösung. Metallisches Tellur wurde mit Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst, die Salpetersäure weggeraucht und vorhandenes Arsen, Selen usw. durch Destillation mit azeotroper Salzsäure bei 250—280° C entfernt[12, 13]. Die Schwefelsäure wurde aus dem Destillationsrückstand durch Abrauchen weitgehend entfernt und anschließend das Tellur mit SO_2 und Hydrazinhydrochlorid gefällt[19, 15]. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit Salpetersäure gelöst, zur Trockne gebracht, mit wäßriger KOH-Lösung aufgenommen und auf p_H 11 eingestellt. Durch Extraktion mit DDTC und CCl_4 wurden nun die Elemente Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Tl und Zn entfernt[4]. Nach Ansäuern mit destillierter Salzsäure wurde das Tellur erneut mit SO_2 und Hydrazinhydrochlorid niedergeschlagen, nach Lösen in Salpetersäure umgefällt, erneut in Salpetersäure gelöst und das so erhaltene TeO_2 wiederholt mit Salzsäure abgeraucht. Schließlich wurde der Rückstand mit 4 n Salzsäure aufgenommen. Der Tellurgehalt dieser Lösung wurde durch Fällung mit Tetraphenylarsoniumchlorid[6] bestimmt. Bei Bedarf wurden Anteile dieser Lösung mit 2 n Salzsäure so verdünnt, daß Lösungen mit 50 μg Te/ml erhalten wurden.

2. Selen-Stammlösung. Käufliches Selendioxyd wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge auf p_H 1—2 eingestellt und nun mit Kupferron und $CHCl_3$ solange extrahiert, bis der Extrakt farblos blieb. Anschließend wurde die Lösung durch Zugeben von Natronlauge auf p_H 8,5 gebracht und nun mittels DDTC und CCl_4 solange extrahiert, bis auch diese Extrakte praktisch farblos waren. Durch Zugeben von destillierter Salzsäure wurde nun stark angesäuert und das Selen durch Einleiten von SO_2-Gas gefällt. Zur Befreiung von Alkalisalzen wurde dieser Niederschlag wiederholt umgefällt. Die letzte Reinigung geschah durch vorsichtiges Sublimieren im trockenen Luftstrom, der mit Stickstoffoxyden beladen war. In 10 g dieses Materials waren sicher weniger als jeweils 5 μg Fe, Mn, Cu, Bi, Pd, Sb oder Te enthalten, wie durch besondere Untersuchung ermittelt wurde.

3. Pufferlösung. 5,0 g Borsäure, 1,0 g Äthylendiamintetraessigsäure und 1,0 g KH_2PO_4 wurden mit Wasser und Natronlauge gelöst, durch Zugeben weiterer Natronlauge auf p_H 8,6 eingestellt und schließlich auf ein Volumen von 100 ml gebracht.

4. Kupferronlösung. Eine 2%ige waßrige Lösung wurde bei Bedarf frisch bereitet.

* Im folgenden als DDTC bezeichnet.

2. Bestimmung des Tellurs in reinen Lösungen.

Der Ausarbeitung der Arbeitsvorschrift wurden die gesondert ermittelten Eigenschaften des $Te(DDTC)_4$ zugrundegelegt. Diese sind im Einzelnen in [5] beschrieben.

Arbeitsvorschrift. Die Probelösung, die 10—150 μg Te enthalten soll, wird mit 2 n Natronlauge bzw. Salzsäure neutralisiert. Dann setzt man 5 ml der komplexonhaltigen Pufferlösung und 20 mg KCN zu. Hierdurch werden Störungen durch zufällige Verunreinigungen, besonders von Fe und Cu, ausgeschaltet. Der p_H-Wert der Lösung soll jetzt 8,0—8,7, das Volumen der Lösung 25 –30 ml betragen. Man gibt 1 ml Reagenslösung, enthaltend 5,0 mg Na-DDTC · $3\,H_2O$, hinzu und extrahiert dreimal mit 10 + 10 + 5 ml CCl_4, wobei jedesmal 2—3 min geschüttelt wird. Man filtriert die Extrakte nacheinander durch ein kleines trockenes Papierfilter (Schleicher & Schüll 589/1) in einen 25 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Die Absorption der gelben Lösung wird unter Verwendung von 5,00 cm-Küvetten bei 428 mμ gegen CCl_4 als Vergleichslösung gemessen.

Über die auf diese Weise bei der Bestimmung von Tellur in reinen Lösungen erreichbare Genauigkeit gibt Tab. 1 einen Überblick. Hier sind in Spalte 1 die unter Verwendung einer Mikrobürette eingemessenen

Tabelle 1. *Bestimmung des Tellurs mit DDTC in reinen Lösungen.*

$\mu g\ x$	E	E_{ber}	$\mu g\ x_{ber}$
5	0,0259	0,0279	4,6
10	0,0516	0,0526	9,8
20	0,1073	0,1021	21,0
30	0,1487	0,1517	29,4
40	0,2013	0,2013	40,0
50	0,2495	0,2508	49,7
65	0,3270	0,3250	65,3
85	0,4237	0,4242	84,8
100	0,5045	0,4985	101,1
115	0,5800	0,5727	116,3
130	0,6383	0,6470	128,2
150	0,7471	0,7461	150,1

Tellurmengen x aufgeführt, in Spalte 2 die bei der Untersuchung dieser Lösung gefundenen Extinktionswerte E. Die Zahlen sind die Ergebnisse von Einzelmessungen, kein Meßwert der Reihe wurde fortgelassen. Unter der Annahme der Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes wurde aus den Werten für x und E die Ausgleichsgerade berechnet. Die mit Hilfe der Gleichung dieser Geraden für E bzw. x errechneten Werte E_{ber} bzw. x_{ber} sind in Spalte 3 und 4 zusammengestellt. Die gefundenen Werte ordnen sich mit guter Genauigkeit um eine geradlinige Eichkurve, das Beer-Lambertsche Gesetz ist also erfüllt.

3. Bestimmung des Tellurs bei Anwesenheit anderer Elemente.

a) Das Verhalten der verschiedenen Elemente bei der Bestimmung des Tellurs.

Das Verhalten anderer Elemente gegenüber DDTC ist Gegenstand einer besonderen Veröffentlichung[5]. Die an dieser Stelle niedergelegten Beobachtungen sind den im folgenden gemachten Ausführungen zugrundegelegt. Die Zahl der Elemente, die bei den für die Bestimmung des Tellurs geeigneten p_H-Werten von 8,0—8,7 mit DDTC reagieren, wird durch Zugabe von Komplexon und KCN erheblich verringert. Aus diesem Grunde wurden die Versuche von vornherein bei Anwesenheit dieser beiden Komplexbildner durchgeführt.

Der Einfluß derjenigen Elemente, die bei p_H-Werten von 5—11 nicht erkennbar mit DDTC reagieren[5], wurde im einzelnen nicht untersucht. Ein Neutralsalzeffekt hinsichtlich der Form des Absorptionsspektrums des $Te(DDTC)_4$ in CCl_4 oder hinsichtlich der Vollständigkeit der Extraktion dieser Verbindung bei den genannten p_H-Werten ist nicht zu erkennen. Bei der Extraktion unterschiedlicher Te-Mengen aus jeweils 25 ml fast gesättigter Natriumchlorid-, Natriumsulfat- oder Natriumphosphatlösungen wurden an den Extrakten die gleichen Absorptionswerte gemessen, wie beim Arbeiten in neutralsalzfreien Lösungen.

Die Elemente As, Se und V sind in Mengen bis zu 100 mg ohne Einfluß auf die Bestimmung des Tellurs, wenn bei p_H 8,5—8,7 gearbeitet wird (siehe Tab. 4, S. 97). Zinn stört dadurch, daß es bei diesen Bedingungen einen Niederschlag von Oxydhydrat bildet.

Besonders eingehend wurde das Verhalten der Elemente Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Os, Pb, Pt, Sb, Tl und Zn untersucht. Bei der Durchführung dieser Versuche wurden Lösungen, die jeweils 50 μg Te und 1—5 mg des zu untersuchenden Elementes in 15 ml enthielten, mit 5 ml der komplexonhaltigen Pufferlösung versetzt, 50 mg KCN zugegeben, auf p_H 8,5—8,7 eingestellt und schließlich auf ein Volumen von 25—30 ml gebracht. Im übrigen wurde weiter verfahren, wie es bei der Bestimmung des Tellurs in reinen Lösungen beschrieben ist. Hierbei zeigte sich, daß die Elemente Ag, Au, Cd, Co, Fe, In, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, Pt und Zn in den hier angewandten Mengen nicht stören. Dies wurde besonders dadurch bestätigt, daß bei den erhaltenen CCl_4-Extrakten nicht nur die Absorption bei 428 mμ gemessen, sondern stets das Absorptionsspektrum des Extraktes im Wellenlängenbereich zwischen 500 und 390 mμ aufgenommen wurde. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, daß der bei 428 mμ gemessene und zur Auswertung herangezogene Absorptionswert nicht durch zufällige Fehlerkompensation entstanden war, da die Form des Absorptionsspektrums das Vorliegen von DDTC-Verbindungen anderer Elemente neben der des Tellurs ohne Schwierigkeiten hätte erkennen lassen.

Bei Lösungen, die neben Tellur noch Bi, Cu, Hg, Sb oder Tl enthielten, wichen die an den Extrakten gemessenen Absorptionsspektren von dem des reinen Te-DDTC ab.

Wismut. Ein Maskierungsmittel für Bi beim Arbeiten mit DDTC wurde nicht gefunden. Bi-DDTC wird stets vor dem Te extrahiert, was auf Grund der unterschiedlichen Stabilitäten der DDTC-Verbindungen beider Elemente (Bi wird noch bei p_H 11

extrahiert, wohingegen Te oberhalb p_H 10 praktisch nicht mehr extrahiert wird) zu erwarten ist. Die Absorption von $Bi(DDTC)_3$ bei allen Wellenlängen, bei denen das $Te(DDTC)_4$ eine merkliche Absorption zeigt, ist beträchtlich. Wenn man bei 428 mμ mißt, so würde man für 10 μg Bi die gleiche Absorption finden wie für 7 μg Te. Aus diesem Grunde kann man auf eine Abtrennung des Wismuts vor der Bestimmung des Tellurs nur dann verzichten, wenn seine Menge im Vergleich zu der des zu bestimmenden Tellurs recht gering ist.

Kupfer. Kleinere Mengen Kupfer, etwa bis zu 50 μg, werden bei p_H 8,5—8,7 durch KCN so weitgehend maskiert, daß in den CCl_4-Extrakten kein $Cu(DDTC)_2$ mehr zu erkennen ist. Die Verhältnisse liegen jedoch anders, wenn Milligrammengen Kupfer in der Lösung vorhanden sind. Auch bei einem Gewichtsverhältnis Cu:KCN wie 1:50 und je 25 ml wäßriger Phase und CCl_4 werden in diesen Fällen Mengen an $Cu(DDTC)_2$ gefunden, die etwa 1—3 μg Cu entsprechen. Wegen der sehr intensiven Färbung des $Cu(DDTC)_2$ (bei 428 mμ entspricht 1 μg Cu etwa 7,5 μg Te) ist demnach auch bei Anwesenheit von KCN die Entfernung etwa vorhandenen Kupfers notwendig, wenn seine Menge 50—100 μg übersteigt.

Quecksilber. Erst bei p_H-Werten oberhalb 10 läßt sich Quecksilber durch KCN praktisch vollständig maskieren. Deshalb wird bei dem für die Bestimmung des Tellurs einzuhaltenden p_H-Wert ein Teil des vorhandenen Quecksilbers auch dann extrahiert, wenn ein beträchtlicher Überschuß an KCN in der Lösung vorhanden ist. Das $Hg(DDTC)_2$ absorbiert bei 428 mμ das Licht jedoch nur in geringfügigem Maße, so daß die durch das Mitgehen von Quecksilber bei der Tellurbestimmung bedingte Störung nicht so sehr ins Gewicht fällt. (Bei dieser Wellenlänge sind die Absorptionswerte, die an Lösungen der DDTC-Verbindungen von 1,0 mg Hg und 5 μg Te gemessen werden etwa gleich.) Wenn unter den in Absatz 4 der Ziffer 3a (S. 93) beschriebenen Bedingungen gearbeitet wurde, ließ sich die Bestimmung kleiner Mengen Tellur neben der 20fachen Menge an Quecksilber durchführen, ohne daß die Ergebnisse um mehr als 1—2% von den angewandten Mengen abwichen. Nach kürzeren Wellenlängen hin, wo die Absorption des $Hg(DDTC)_2$ stärker wird[5], weichen die Absorptionsspektren der aus quecksilberhaltigen Lösungen erhaltenen $Te(DDTC)_4$-Extrakte natürlich um so mehr von dem der reinen Lösung von $Te(DDTC)_4$ in CCl_4 ab, je größer die Menge des Quecksilbers in der Ausgangslösung war.

Tabelle 2. *Der Einfluß von Quecksilber auf die Bestimmung des Tellurs.*
Angewandt bei allen Versuchen 50 μg Te.

Zugesetzt mg Hg	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0
Gefunden μg Te	50.2	50,2	51,1	52,0	53,4	54,3

Antimon. Ebenso wie beim Wismut wurde auch beim Antimon keine Verbindung gefunden, welche die Maskierung dieses Elementes beim Arbeiten mit DDTC möglich macht. Das $Sb(DDTC)_3$ absorbiert Licht von 428 mμ nur in verhältnismäßig geringem Ausmaß, so daß Antimonmengen bis zu etwa der gleichen Menge des zu bestimmenden Tellurs keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis haben. Größere Mengen müssen jedoch abgetrennt werden. Antimon begleitet das Tellur andernfalls quantitativ.

Tabelle 3. *Der Einfluß von Antimon auf die Bestimmung des Tellurs.*
Angewandt bei allen Versuchen 50 μg Te.

Zugesetzt mg Sb	0,025	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
Gefunden μg Te	49,8	51,3	53,7	56,8	58,2	62,0

Thallium. Ebenso wie beim Wismut und Antimon wurde auch für Thallium(III) kein Maskierungsmittel gegenüber DDTC gefunden. Mißt man bei 428 mμ, so findet man für 4 μg Tl^{III} die gleiche Absorption wie für 1 μg Te. Auf eine Beseitigung von etwa vorhandenem Tl^{III} kann demnach nur dann verzichtet werden, wenn seine Menge im Vergleich zu dem zu bestimmenden Tellur gering ist.

Thallium(I) läßt sich aus komplexonhaltigen Lösungen bei p_H-Werten oberhalb 8 mit DDTC weder fällen noch mit DDTC und CCl_4 extrahieren[5]. Aus diesem Grunde sollte man erwarten, daß es keine nennenswerte Störung bei der Bestimmung des Tellurs bewirken würde. Es wurden jedoch in KCN- und komplexonhaltigen Lösungen bei Anwesenheit von Thallium(I) für Tellur stets zu niedrige Werte gefunden, die für gleiche Tellurmengen bei wechselnden Mengen Thallium(I), die das 2—20-fache der zu bestimmenden Tellurmengen betrugen, konstant waren. Über den wahrscheinlichen Mechanismus dieser Störung soll später berichtet werden. Vor der Bestimmung des Tellurs ist es jedenfalls notwendig, auch Thallium(I) abzutrennen.

Mangan. Wenn bei der Durchführung einer Analyse in der schwach alkalischen Lösung vor der Bestimmung des Tellurs Manganoxydhydrat ausfällt, so werden schwankende und stets zu niedrige Werte für Tellur gefunden. Die Werte sind schon dann um einen erheblichen Betrag zu niedrig, wenn nur kleine Mengen eines solchen Niederschlages ausgefallen sind. Bei größeren Niederschlagsmengen wird überhaupt kein Tellur mehr gefunden. Offensichtlich wird das in der Lösung vorhandene Tellur vom Manganoxydhydrat weitgehend mitgerissen und so der Reaktion mit DDTC entzogen. Ein Ausfallen von Manganoxydhydrat läßt sich auch bei Anwesenheit von Komplexon nicht sicher ausschließen. In Lösungen, die jedoch neben Komplexon auch Phosphat enthielten, wurde bei Manganmengen bis zu 5 mg in 25 ml Lösung ein derartiger Niederschlag in keinem Falle beobachtet.

b) Die Beseitigung der durch Wismut, Kupfer, Antimon und Thallium bedingten Störungen bei der Bestimmung des Tellurs.

Eine quantitative Abtrennung der Elemente Wismut, Kupfer und Antimon vom Tellur ist möglich durch Extraktion mit Kupferron und $CHCl_3$. Hierbei ist es erforderlich, auf p_H 1—2 einzustellen, da aus stärker sauren Lösungen wohl Kupfer[20] und Antimon[11], nicht aber Wismut[7] extrahiert werden. Die Extraktion des Wismuts und des Antimons kann unter diesen Bedingungen leicht quantitativ gestaltet werden, während eine vollständige Extraktion des Kupfers gewöhnlich nicht erreicht wird. Die in Lösung verbleibende Kupfermenge ist aber so gering, daß bei Anwesenheit von KCN keine erkennbaren Mengen von $Cu(DDTC)_2$ extrahiert werden und sich die Tellurbestimmung einwandfrei durchführen läßt. Bei dieser Kupferron-$CHCl_3$-Extraktion* werden außer den genannten Elementen auch Eisen(III)[20, 22], Molybdän(VI)[2], Zinn(IV)[1, 10], Titan(IV)[20] und Vanadium(V)[10, 11] abgetrennt.

Die Abtrennung des Thalliums ließe sich grundsätzlich durch Extraktion des Thallium(III) aus salzsaurer[21] oder bromwasserstoffsaurer[25] Lösung durchführen. Ebenso wäre es möglich, DDTC oder Dithizon für diesen Zweck zu verwenden. Es dürfte aber richtiger sein, falls

* CCl_4 ist ungeeignet, da eine Reihe von Kupferronaten darin erheblich schwerer löslich ist als in $CHCl_3$.

Thallium in der zu untersuchenden Probe vorhanden ist, das Tellur, gegebenenfalls nach Zusatz von etwas Selen als Spurenfänger, aus 3—4 n salzsaurer Lösung durch Reduktion abzuscheiden und so vom Thallium und der Masse der anderen vorhandenen Elemente zu trennen. Bei sorgfältigem Auswaschen des Selen-Tellurniederschlages kann dieser frei von merklichen Mengen Thallium erhalten werden.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung des Tellurs bei Anwesenheit anderer Elemente.

Die Probelösung soll 10—150 μg Tellur enthalten und frei von Thallium sein. Von anderen Elementen dürfen anwesend sein: Quecksilber bis zum 20fachen des zu bestimmenden Tellurs, von den Elementen Silber, Gold, Wismut, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Eisen, Indium, Iridium, Mangan, Nickel, Osmium, Blei, Palladium, Platin, Ruthenium und Zink je bis zu 5 mg, insgesamt jedoch nicht mehr als 15—20 mg, Rhodium bis zu 2 mg, Arsen und Selen bis zu 100 mg, Zinn und Vanadium bis zu 20 mg.

Man stellt zunächst eine 3—4 n salzsaure Lösung der Probe her, filtriert von ausgeschiedener Kieselsäure usw. ab und bringt die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne. Ist die Menge der Verunreinigungen größer als angegeben, oder enthält die Probe Thallium, so bringt man das salzsaure Filtrat von der Kieselsäure nicht zur Trockne, sondern fällt das Tellur nach Zusatz von 50—100 mg SeO_2, das als Spurenfänger dient, mit SO_2 und Hydrazinhydrochlorid[19], löst den mit SO_2 haltiger 2 n Salzsäure gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, dampft zur Trockne und raucht dreimal mit wenig konzentrierter Salzsäure ab.

Den auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Trockenrückstand nimmt man mit verdünnter Salzsäure und Weinsäure auf und stellt die Lösung durch Zugeben von Natronlauge auf p_H 1—2 ein. Die Lösung muß jetzt vollkommen klar sein und soll ein Volumen von etwa 20 ml haben. Man kühlt auf 15—20° C ab, überführt in einen Scheidetrichter und setzt Kupferronlösung zu, deren Menge sich nach der Menge der anwesenden Verunreinigungen an Wismut, Kupfer, Eisen, Molybdän, Antimon, Zinn, Titan und Vanadium richtet. Man extrahiert solange mit $CHCl_3$, bis der Extrakt farblos bleibt, wobei man bei Bedarf weitere Kupferronlösung zugibt. Ist der Extrakt farblos, so führt man noch 2 weitere $CHCl_3$-Extraktionen ohne Kupferronzusatz durch. Hierdurch wird das überschüssige Kupferron bis auf äußerst geringe, nicht mehr störende Reste beseitigt*.

Nach Zusatz von 5 ml komplexonhaltiger Pufferlösung und 50 mg KCN stellt man die Lösung auf p_H 8,5—8,7 ein. Beim KCN-Zusatz kann an dieser Stelle eine schwache Gelbfärbung auftreten, die jedoch nicht stört, da sie durch CCl_4 nicht extrahiert wird. Man setzt 1 ml Reagenslösung, enthaltend 5 mg Na-DDTC, zu und extrahiert mit 10 + 10 + 5 ml CCl_4, wobei jedesmal 2 min durchgeschüttelt wird. Die Extrakte filtriert man nacheinander durch ein kleines trockenes Papierfilter in einen 25 ml Meßkolben und füllt zur Marke auf.

Die Absorption der gelben Lösung wird unter Verwendung von 5,00 cm-Küvetten bei 428 mμ gegen CCl_4 als Vergleichslösung gemessen.

Ein Teil der nach dieser Arbeitsvorschrift erhaltenen Analysenergebnisse ist in der Tab. 4 zusammengestellt.

---

* Der Verteilungskoeffizient für Kupferron (Quotient aus der Kupferronkonzentration im $CHCl_3$ und der Kupferronkonzentration in der wäßrigen Phase) wird mit 210 angegeben[11] und soll weitgehend unabhängig von der Säurekonzentration sein.

Tabelle 4. *Bestimmung des Tellurs bei Anwesenheit anderer Elemente.*

Fremdelemente in mg	µg Tellur			
	Angewandt	Gefunden		
je 4,0 Ag, Au, Cd, Co, Cu	50,0	51,0	52,5	50,5
je 4,0 Bi, Fe, In, Mn, Ni	50,0	48,5	49,0	51,0
je 4,0 Pb, Pd, Pt, Sb, Zn	50,0	49,0	48,0	51,0
100 As	50,0	51,0	52,5	
200 Se	50,0	51,0	48,5	52,0
10 Sn	50,0	48,0	51,5	
10 V	50,0	50,0	52,5	
100 Se + je 4,0 Bi, Cd, Co, Cu, Fe .*	50,0	48,0	50,0	51,0
*	25,0	24,0	24,5	23,0
100 Se + je 4,0 Mn, Ni, Pb, Sb, Zn .*	50,0	48,0	47,5	50,0
*	25,0	25,0	26,5	26,5
100 Se + je 5,0 Bi, Cu, Sb, Tl . . .*	50,0	47,5	49,5	48,0
*	25,0	23,5	26,0	24,0

Bei den mit * bezeichneten Versuchen war das Tellur mit dem Selen zusammen zunächst durch SO_2 und Hydrazinhydrochlorid ausgefällt und so von den anderen Elementen abgetrennt worden. In den anderen Fällen wurde die Lösung ohne weiteres der Kupferronextraktion unterworfen und dann wie beschrieben weiter behandelt.

c) Die Bestimmung des Tellurs neben großen Mengen Selen.

Die im vorangegangenen Abschnitt gegebene Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Tellurs eignet sich, wie aus der Tab. 4 zu ersehen ist, zur Bestimmung des Tellurs neben Selen, wenn diese Elemente in einem Verhältnis bis zu 1 : 5000 vorliegen. Wird dieses Verhältnis vergrößert, so werden die für Tellur gefundenen Werte zu hoch, da sich dann der Anteil des mitextrahierten Selens störend bemerkbar macht.

Gibt man z. B. zu Lösungen, die etwa 10 g Selen als SeO_2 in 40 ml wäßriger Lösung enthalten und die auf einen p_H-Wert von 8,5—8,7 eingestellt wurden, DDTC, so beginnt nach kurzem Stehen langsam ein schwach gelbstichig weißer Niederschlag von Se-DDTC auszufallen. Extrahiert man jetzt mit CCl_4, so werden merkliche Mengen von Se-DDTC vom CCl_4 aufgenommen. Die Absorption eines solchen Extraktes bei 428 mµ ist immerhin so groß, daß eine auch nur einigermaßen genaue Bestimmung des Tellurs durch Absorptionsmessung bei dieser Wellenlänge vollkommen ausgeschlossen ist. Aus den nach der Extraktion klaren Lösungen beginnt nach einigen Minuten Stehens erneut DDTC auszufallen. Wie besondere Versuche zeigten, enthielt der zuerst erhaltene Extrakt das gesamte in der Lösung vorhanden gewesene Tellur, während sich ein zweiter Extrakt als frei von merklichen Mengen dieses Elementes erwies. Ein solcher nachgefallener Niederschlag braucht deshalb bei einer Untersuchung von Selen auf seinen Tellurgehalt nicht berücksichtigt zu werden.

Das durch Extraktion bei p_H 8,5—8,7 mit DDTC und CCl_4 abgetrennte Tellur wird, auch wenn in der Ausgangslösung bei einem Volumen von 40 ml 10 g Selen enthalten waren, nur von einigen Milligrammen dieses Elementes begleitet. Bei dem nun vorliegenden Verhältnis Se : Te ist eine einwandfreie Abtrennung des letzteren vom Selen leicht möglich.

Die Überführung des im CCl_4-Extrakt gelösten Tellurs in eine wäßrige Lösung zum Zwecke der endgültigen Trennung macht gegenüber der unter b) gegebenen Arbeitsvorschrift einige neue Arbeitsgänge notwendig. Die im folgenden gegebene Arbeitsvorschrift hat sich zur Bestimmung des Tellurs neben Selen bei einem Gewichtsverhältnis bis zu 0,5 : 1000000 bewährt.

Arbeitsvorschrift. 10—20 g der Probe von elementarem Selen werden mit Salpetersäure gelöst. Überschüssige Salpetersäure wird weggedampft und der trockene Abdampfrückstand mit Wasser unter Zusatz von 200 mg Weinsäure aufgenommen. Etwa gebildete schwerlösliche Metallselenite gehen beim Erwärmen in Lösung. Man filtriert durch ein Asbestpolster und raucht Löserückstand und Filtermaterial zunächst mit Königswasser, dann 2 mal mit konzentrierter Salzsäure ab. Man nimmt mit 2 n Salzsäure auf und filtriert durch ein kleines Papierfilter. Gewöhnlich bleiben außer dem Asbest nur einige Glas- oder Quarzsplitter zurück.

Das Filtrat wird mit der zuerst erhaltenen Lösung vereinigt. Durch Zugeben von Natronlauge stellt man auf p_H 1—2 ein und bringt dann das Gesamtvolumen auf etwa 50 ml. Die Lösung muß jetzt vollkommen klar sein. Man gibt solange Kupferronlösung in Anteilen von jeweils 1 ml zu, bis kein Niederschlag mehr auftritt und extrahiert die ausgefallenen Kupferronate mit $CHCl_3$ bis der Extrakt völlig farblos bleibt. Durch erneute Kupferronzugabe prüft man auf Vollständigkeit der Extraktion und beseitigt überschüssiges Reagens durch zweimaliges Ausschütteln mit $CHCl_3$.

Nun bringt man die Lösung nach Zusatz von je 100 mg Komplexon, KCN und KH_2PO_4 durch Zugeben von Natronlauge auf p_H 8,5—8,7, setzt 20 mg Na-DDTC zu und extrahiert 3 mal mit je 10 ml CCl_4. Die Anwendung eines Puffers zur Fixierung des geforderten p_H-Wertes erübrigt sich, da das entstehende Natriumselenit in diesem p_H-Gebiet selbst stark puffernd wirkt. Das CCl_4 wird im Wasserbad abgedampft. Die weitere Arbeitsweise richtet sich danach, ob in der Probe Thallium vorhanden ist oder nicht.

α) Thallium ist nicht vorhanden. Zu dem Abdampfrückstand werden einige ml konzentrierte Salpetersäure gegeben. Die entstandene Lösung wird erneut zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 2 ml 2 n Salzsäure aufgenommen. Man setzt 20 mg Weinsäure zu, neutralisiert mit 2 n Natronlauge, fügt 5 ml der komplexonhaltigen Pufferlösung und 20 mg KCN zu und stellt auf p_H 8,5—8,7 ein. Im übrigen verfährt man weiter, wie es unter b) beschrieben ist.

β) Thallium ist vorhanden. Der Abdampfrückstand wird mit einigen ml konzentrierter Salpetersäure abgeraucht und der Rückstand davon mit 3—4 n Salzsäure aufgenommen. Kommt es hierbei zur Abscheidung von TlCl, so filtriert man diesen Niederschlag ab. Man setzt 50—100 mg SeO_2 zu, bringt das Volumen der Lösung mit 3—4 n Salzsäure auf etwa 25 ml und fällt Selen und Tellur mit SO_2 und Hydrazinhydrochlorid. Der Niederschlag wird durch ein Asbestpolster abgesaugt, mit SO_2haltiger 2 n Salzsäure gewaschen und in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Nach Verdünnen mit Wasser wird vom Asbest abfiltriert. Das Filtrat bringt man auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 2 ml 2 n Salzsäure auf, setzt 20 mg Weinsäure zu und neutralisiert mit 2 n Natronlauge. Nach Zugabe von 5 ml der komplexonhaltigen Pufferlösung setzt man 20 mg KCN zu

und stellt auf p_H 8,5—8,7 ein. Im übrigen verfährt man weiter wie es unter b) beschrieben ist.

Ein Teil der nach dieser Arbeitsvorschrift erhaltenen Ergebnisse ist in Tab. 5 zusammengestellt*. Bei den in Tab. 5 mit ** bezeichneten Werten wurde zwar die Abtrennung des Tellurs in der beschriebenen Weise durchgeführt, die Bestimmung des Tellurs geschah jedoch gravimetrisch nach Fällung als Tetraphenylarsoniumhexachlorotellurat(IV).

Tabelle 5. *Bestimmung des Tellurs neben großen Mengen Selen.*

Angewandt Se	Fremdelemente	Angewandt Te	Gefunden Te
1,0 g		50,0 µg	52,5 µg
		25,0 µg	23,5 µg
2,0 g	je 1,0 mg Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	20,0 µg	24,0 µg
		10,0 µg	9,5 µg
5,0 g		5,0 µg	5,2 µg
		5,0 µg	5,0 µg
5,0 g	je 1,0 mg Bi, Cu, Sb, Tl	50,0 µg	46,5 µg
		50,0 µg	49,0 µg
		25,0 µg	22,5 µg
5,0 g		40,0 µg	39,0 µg
	je 1,0 mg As, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Pt, Pd, Sb, Sn, Zn	20,0 µg	17,5 µg
		10,0 µg	9,5 µg
		0,0 µg	0,3 µg
10,0 g		20,0 µg	18,0 µg
1,0 g	je 1,0 mg Bi, Cu, Hg	1,45 mg	1,44 mg**
1,0 g	je 1,0 mg As, Bi, Cr, Cu, Hg, Mn, Sb, Sn	2,14 mg	2,13 mg**
		1,76 mg	1,65 mg**
		1,09 mg	1,09 mg**
1,0 g	je 1,0 mg As, Bi, Cu, Hg, Sb, Sn	1,29 mg	1,22 mg**
		1,41 mg	1,41 mg**
5,0 g	Rohselen Boliden (Schweden)		0,041%**
	(99,5% Se)		0,042%**
0,1 g	Ag, As, Au, Ba, Bi, Cr, Cu, Fe, Hg,		0,038%
0,2 g	Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Sn, Si		0,039%
10,0 g	Reinstselen Bz. 4620 (99,995% Se)		$3{,}8 \cdot 10^{-4}$%
	Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Si		$4{,}5 \cdot 10^{-4}$%
			$4{,}0 \cdot 10^{-4}$%
			$4{,}7 \cdot 10^{-4}$%
			$4{,}6 \cdot 10^{-4}$%
			$4{,}4 \cdot 10^{-4}$%
5,0 g	Reinstselen Bz. 7759 (99,98% Se)		$0{,}8 \cdot 10^{-4}$%
	Cu, Fe, Mg, Pb, Si		
10,0 g			$1{,}2 \cdot 10^{-4}$%
			$0{,}9 \cdot 10^{-4}$%
			$1{,}3 \cdot 10^{-4}$%

* Die Proben Rohselen Boliden (Schweden) und Reinstselen Bz. 4620 und 7759 wurden freundlicherweise von der Firma Siemens-Schuckert AG, Pretzfeld, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Der Tellurgehalt dieser Proben war nicht bekannt.

Zusammenfassung.

Durch Extraktion mit DDTC und CCl_4 läßt sich Tellur von Selen trennen, wenn man bei p_H 8,5—8,7 arbeitet. Die Messung der Absorption des Extraktes bei 428 mμ dient zur quantitativen photometrischen Bestimmung des Tellurs. Bei geeigneter Arbeitsweise läßt sich noch ein Gehalt von 0,5 Teilen Tellur in 1000000 Teilen Selen bestimmen.

Literatur.

[1] Auger, V., L. Lafontaine u. C. Caspar: C. R. Acad. Sci. **180**, 376 (1925); vgl. auch diese Z. **80**, 101 (1930); **135**, 99 (1952). — [2] Bertrand, D.: Bull. Soc. chim. France **6** (V), 1676 (1939). — [3] Bode, H.: diese Z. **142**, 414 (1954). 1. Mitt. dieser Reihe. — [4] Bode, H.: diese Z. **143**, 182 (1954). 2. Mitt. dieser Reihe. [5] Bode, H.: diese Z. (im Druck). 4. Mitt. dieser Reihe. — [6] Bode, H.: diese Z. **134**, 100 (1951). — [7] Bode, H., u. G. Henrich: diese Z. **135**, 98 (1952). — [8] Evans, B. S.: Analyst (London) **63**, 874 (1938). — [9] Evans, B. S.: Analyst (London) **67**, 387 (1942). — [10] Foster, M. D., F. S. Grimaldi and R. E. Stevens: U. S. geol. Surv. Rep. **2** (1944). — [11] Furman, N. H., W. B. Mason and J. S. Pekola: Analyt. Chemistry **21**, 1325 (1949); vgl. diese Z. **131**, 360 (1950). — [12] Geilmann, W., u. H. Bode: diese Z. **130**, 323 (1950). — [13] Geilmann, W., u. F. W. Wrigge: Z. anorg. allg. Chem. **210**, 363 (1933); vgl. diese Z. **96**, 448 (1934). — [14] Geiersberger, K., u. A. Durst: diese Z. **135**, 11 (1952). — [15] Hillebrand, W. F., and G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis. S. 266. New York: J. Wiley & Sons, Inc. 1948. — [16] Johnson, R. A., and F. P. Kwan: Analyt. Chemistry **23**, 651 (1951); vgl. diese Z. **135**, 11 (1952). — [17] Johnson, R. A.: Analyt. Chemistry **25**, 1013 (1953). — [18] Johnson, R. A., F. P. Kwan and D. Westlake: Analyt. Chemistry **25**, 1017 (1953). — [19] Lenher, V., and A. W. Hornberger: J. Amer. chem. Soc. **30**, 387 (1908). — [20] Meunier, P.: C. R. Acad. Sci. **199**, 1250 (1934); vgl. diese Z. **107**, 226 (1936). — [21] Noyes, A. A., W. C. Bray and E. B. Spear: J. Amer. chem. Soc. **30**, 515, 599 (1908); vgl. diese Z. **98**, 435 (1934). — [22] Paulais, R.: C. R. Acad. Sci. **206**, 783 (1938). — [23] Rodden, J. C.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, S. 318. McGraw-Hill Book Company Inc. 1950. — [24] Snell, F. D., and S. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis, Bd. II, S. 780. New York: D. Van Nostrand Comp., Inc. 1949. — [25] Wada, I., and R. Ishii: Sci. Pap. Inst. Tokyo **24**, 135 (1934); **34**, 787 (1938); vgl. diese Z. **102**, 444 (1935). — [26] Wiberley, S. E., L. G. Bassett, A. M. Burrill and H. Lyng: Analyt. Chemistry **25**, 1586 (1953); vgl. auch diese Z. **143**, 195 (1954).

Dr. Helmut Bode, Hannover, Wunstorfer Str. 76.

Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen.

VI. Katalyse bei Redox-Titrationen.

Von

Alwin Schleicher.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 24. September 1954.)

Die bekannte Erscheinung der Chlorgasentwicklung bei der Eisen(II)-Titration durch Permanganat in salzsaurer Lösung findet auch heute noch vielfach die Erklärung, daß bei der Umsetzung Mn^{VII} mit Fe^{II} eine

instabile, höher als dreiwertige Eisenstufe auftritt, durch welche Cl^- zu Cl_2 oxydiert wird. Man bezeichnet sie als eine *Induktion*. Zugesetztes Mn^{II} verhindert sie, indem es entweder die Bildung des höherwertigen Eisen-Ions verhindert oder das Redoxpotential des MnO_4^- herabsetzt[2]. Vor wenigen Jahren hat W. Oelsen[1] gezeigt, daß die Reduktion des Permanganats, Chromats und Vanadats durch *innere Elektrolyse* mit Hilfe von Zink in schwefelsaurer Lösung möglich ist. Sie verläuft aber nur dann schnell, wenn man der Titrierlösung Fe^{III}-Ion in reichlicher Menge zusetzt. Dieses wirkt hier als *Katalysator*. Der Vorgang läßt sich an der schematischen Abb. 1 erläutern.

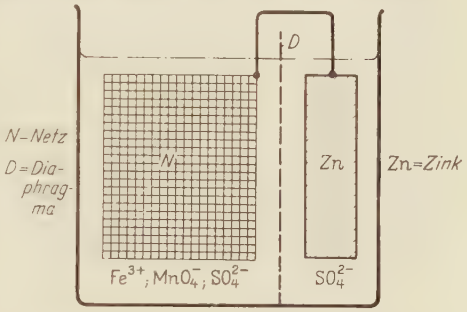


Abb. 1.
Schematische Darstellung der inneren Elektrolyse.

Die vom Zink fließenden Elektronen treffen im Katholyt auf MnO_4^-- und Fe^{3+}-Ionen. Von ersteren werden sie infolge der negativen Ladung abgestoßen, dagegen von den letzteren unter Reduktion zu Fe^{2+} aufgenommen. Diese reduzieren nun ihrerseits unter Rückbildung von Fe^{3+} die vorhandenen MnO_4^--Ionen. Wie Oelsen ausdrücklich feststellt, findet hier am Platinnetz N keine Wasserstoffentwicklung statt, so daß man den Vorgang zur Mn-, Cr- bzw. V-Bestimmung in Eisen und Stahl verwenden kann. Dazu wird in die Kurzschlußbrücke des gebildeten galvanischen Elementes außer einem kleinen Regulierwiderstand ein empfindliches Amperemeter eingeschaltet. Multipliziert man die abgelesene Stromstärke mit der an einer Stoppuhr abgelesenen Zeit vom Beginn der Reaktion bis zum Auftreten der Endpunktsanzeige mit dem zugehörigen elektrochemischen Äquivalent, so kann man die zur Titration vorliegende Menge MnO_4^- bzw. Mn, Cr oder V ohne weiteres berechnen. Das Verfahren benötigt dann nur eine Ablesung bei der Einwaage und ist für die Bestimmung größerer wie auch ganz kleiner Mengen genau und empfindlich[3]. In salzsaurer Lösung treten dieselben Erscheinungen auf wie auch bei der direkten, nicht elektrolytisch durchgeführten Reduktion. Versucht man jedoch die Hemmung der inneren Elektrolyse durch einen Zusatz an Mn^{II} an Stelle des Eisenkatalysators zu beheben, so treten nur Störungen auf.

Gleichwohl läßt sich zeigen, daß auch die direkte Reduktion des Permanganat-Ions letzten Endes auf katalytischen Erscheinungen beruht, nämlich der Ermöglichung des Vorganges $5\,Mn^{III}/5\,Mn^{II}$[4].

Nach den Lehren der Physik einerseits entstehen bei der Induktion elektrischer Ströme sogenannte Magnetfelder, welche ihrer Spannung

nach von der Stärke des elektrischen Stromes und ihrer Richtung nach von seiner Richtung abhängig sind. Ändert sich diese ständig, wie dies in einem kreisförmigen Leiter der Fall ist, so bildet sich ein Magnet, erkenntlich an dem Auftreten eines positiven und eines negativen Poles. Die Magnetfelder bzw. Pole bleiben so lange bestehen als der Strom fließt und verschwinden mit ihm.

Nach der modernen Auffassung der chemischen Reduktion anderseits werden Elektronen aufgenommen, während bei der Oxydation solche abgegeben werden. Auch hier also fließen elektrische Ströme und auch hier bilden sich Magnetfelder, entsprechend den Potentialen. Im Redox-Vorgang jedoch verschwinden sie, wenn die Zahl der Elektronen bei beiden Teilvorgängen die gleiche ist. Dies wird durch die bekannten Gleichungen illustriert:

$$Ox_1 + n\,e = Red_1,\ Red_2 - n\,e = Ox_2 \text{ und } Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2.$$

Man kann also einen einfachen Red-Ox-Vorgang mit einer stromdurchflossenen Schleife vergleichen und durch eine solche symbolisieren. Wählt man dazu aber die gewohnten chemischen Symbole, so läßt sich folgende allgemeine Formulierung aufstellen:

$$\begin{array}{ccc} Ox_1 & \xleftarrow{\quad n\,e \quad} & Ox_2 \\ n \downarrow e & & n \uparrow e \\ Red_1 & & Red_2 \end{array}$$

Es fließen n e von Red_2 zu Ox_1 unter Hinterlassung von Ox_2 und bilden Red_1.

Ohne Berücksichtigung des Katalysators lautet das Schema für die Reduktion des Permanganats durch Zink:

$$\begin{array}{ccc} 2\,Mn^{7+} & \xleftarrow{\quad} & 5\,Zn^{2+} \\ 10 \downarrow e & 10\,e & 10 \uparrow e \\ 2\,Mn^{2+} & & 5\,Zn \end{array}$$

Es fließen 10 e von 5 Zn unter Hinterlassung von $5\,Zn^{2+}$ zu $2\,Mn^{7+}$ und bilden $2\,Mn^{2+}$.

Sie fließen vom negativen Pol des Zinks zum positiven des Permanganats. — Überträgt man nach dem Vorbild der Physik die Unterscheidung nach induzierendem und induziertem Strom auf die beiden Teilvorgänge, so sei hier die Reduktion der induzierende, und es ist alsdann die Oxydation der induzierte Teilvorgang.

Wieso aber ist es berechtigt, hier das Symbol des siebenwertigen Mangans an Stelle des Permanganat-Ions zu setzen? — Bekanntlich ist dieses Ion in saurer Lösung relativ beständig; gegenüber verdünnter Salzsäure unterliegt es keiner Zersetzung, wohl aber gegenüber der starken Säure. Auch gegenüber der mäßig starken Schwefelsäure ist es so beständig, daß bei der Reduktion durch Zink erst ein Katalysator aufgewandt werden muß, um seine Reduktion herbeizuführen. Es setzt ihr einen gewissen Widerstand entgegen, der hier wohl als der „innere Widerstand" des galvanischen Elementes bezeichnet werden kann, da der „äußere" durch die Kurzschlußbrücke weitgehend aufgehoben wird. — Wieso aber vermag der Katalysatorvorgang Fe^{III}/Fe^{II} diesen Widerstand zu überwinden? — Die Hemmung der Reaktion, ihr innerer Widerstand, ist

offenbar durch den MnO_4-Komplex bedingt, die Bindung seiner Sauerstoff-Ionen durch die anwesenden Protonen erfolgt erst dann, wenn nicht nur diese sondern auch die Elektronen in genügender Menge vorhanden sind. — Wieso aber kann deren Zahl erhöht werden? — Aus der Lehre der Elektromagnetbildung ist bekannt, daß die *magnetische Feldstärke* durch *Solenoidbildung*, d. h. durch Erhöhung der Schleifenzahl einer Spule vergrößert werden kann. Die Feldstärke ist dann proportional dem Produkt der Stromstärke und der Zahl der Schleifen, der sog. *Amperewindungszahl*. Im Redox-Vorgang ist die Stromstärke durch die in allen Teilvorgängen gleiche Anzahl n e gegeben. Verdoppelt man also die Zahl der am Vorgang beteiligten Redox-Teilvorgänge, so verdoppelt man damit seine Stromstärke, statt n e fließen nunmehr 2 n e. Bleibt dabei das Spannungsgefälle das gleiche, so muß sich nach dem Ohm'schen Gesetz der innere Widerstand auf die Hälfte verringern. Fügt man also in den Vorgang eines gehemmten Redox-Vorganges einen zweiten, aber ungehemmten Vorgang ein, so kann dieser als Katalysator wirken. Bedingung ist aber, daß sein Spannungswert innerhalb des ganzen Spannungsgefälles, oder sein Normalpotential zwischen denjenigen der beiden anderen Partner liegt. Dies ist im obigen Vorgang der Fall: ${}_0\varepsilon\, MnO_4^-/Mn^{2+} = 1{,}52$; $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0{,}78$ und ${}_0\varepsilon\, Zn^{2+}/Zn = -0{,}76$ Volt.

Formuliert man nunmehr die Bildung der entstehenden Doppelschleife, so ergibt sich das Schema:

$$\begin{array}{ccccc} 2\,Mn^{7+} & \longleftarrow\!\!\!- & 10\,Fe^{3+} & \longleftarrow\!\!\!- & 5\,Zn^{2+} \\ \downarrow & & \Downarrow & & \uparrow \\ 2\,Mn^{2+} & & 10\,Fe^{2+} & & 5\,Zn. \end{array}$$

Aus einer Schleife sind nun zwei geworden, in der rechten Schleife befindet sich die Oxydation des Zn zu Zn^{2+} und die Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+}. In der linken befindet sich die Reduktion des Mn^{7+} zu Mn^{2+} und die Oxydation des Fe^{2+} zu Fe^{3+}. Die Redoxydation des Katalysators ist beiden Schleifen gemeinsam. Fe^{III} wird gleichzeitig reduziert und wieder oxydiert, es unterliegt keiner Konzentrationsänderung im Gegensatz zu seinen beiden anderen Partnern, oder: der Katalysator geht ebenso aus dem Vorgang wieder hervor, wie er in ihn eingetreten ist. Es fließen wieder 10 Elektronen und die Menge des zugesetzten Fe^{III} muß reichlich genug bemessen werden, um den stöchiometrischen Belangen zu genügen. Die Pfeile zeigen den Weg der Elektronen an, der Katalysatorvorgang ist ein reversibler. Wie in der einfachen Schleife, so wechseln auch hier Oxydation und Reduktion miteinander ab, aber die Induktion ist im Falle des Katalysators eine solche besonderer Art, wie im Folgenden näher gezeigt wird.

Wendet man sich nunmehr dem nicht elektrolytisch gestalteten Vorgang der Permanganatreduktion durch Fe^{II} zu, so liegt hier der eben erwähnte besondere Fall von Induktion vor, nämlich die sogenannte

Selbstinduktion. Unter ihr versteht der Physiker die Erscheinung der Induktion im *eigenen Leiter*. Sie wird vielfach beobachtet und in der Elektrotechnik als störend empfunden, da sie zumeist mit Stromverlusten verbunden ist. Sie zwingt den Ingenieur zu besonderen Schutzmaßnahmen und eine besondere Gestaltung der Maschinenteile. Er kann sie aber auch nutzbringend verwenden, so in der sogenannten Drosselspule, um eine der beiden entgegengesetzt gerichteten Komponenten des Wechselstromes auszuschalten. — Aber auch dem Chemiker ist die Selbstinduktion keine unbekannte Erscheinung, er bezeichnet sie nur anders und spricht von einer *Disproportionierung*. Diese ist eine gleichzeitig auftretende Oxydation und Reduktion, wie sie z. B. im Falle des Zerfalls von einwertigem Kupfer oder Quecksilber in zweiwertiges und in Metall, im Zerfall von Fe^{II} in Fe und Fe^{III} und in dem des elementaren Chlors in Chlor- und Hypochlorit-Ion bekannt ist. Während also hier die Induktion bei ein und demselben Element auftritt, erschien sie in dem obigen Fall an zwei verschiedenen Metallen, dem Zink und dem Mangan. Man bezeichnet sie als eine „gegenseitige". Im Falle des oben behandelten Katalysators handelt es sich aber um eine Selbstinduktion, in welcher die zerfallende Stufe nicht einmal erscheint.

Für die Durchführung der ungehemmten Eisentitration, die nicht mit unnützem Energie- und Stoffverbrauch verbunden ist, benötigt man bekanntlich einen Zusatz von Mn^{II}, der zusammen mit dem entfärbenden Phosphat-Ion in der Reinhardt-Zimmermannschen Lösung erfolgt. Wiederum handelt es sich um eine reichliche Beigabe an Metall-Ion und wiederum weist dieses mehrere Wertigkeitsstufen auf. So liegt der Gedanke an eine katalytische Wirkung durch Selbstinduktion auch hier nahe. Als höhere Wertigkeitsstufe kommt vor allen Dingen Mn^{III} in Frage, denn einmal haben schon ältere Forscher, wie F. Kessler und A. Skrabal, mit seinem Auftreten gerechnet und zum anderen liegt das Normalpotential Mn^{III}/Mn^{II} unterhalb und nahe demjenigen des MnO_4^-/Mn^{2+} bei 1,51 Volt*. Da nun damit gerechnet werden kann, daß der induzierte Strom nahezu die gleiche Spannung erreicht wie der induzierende, so sind alle Wertigkeitsstufen, deren Normalpotential unterhalb 1,52 V liegt, theoretisch möglich. Zu ihnen gehört nicht nur dasjenige von $Cl_2/2Cl^-$ mit 1,36, sondern auch das von MnO_2/Mn^{2+} mit 1,28 V. Die Bildung des letzteren ist ebenfalls von Skrabal in Betracht gezogen worden.

Versucht man nunmehr das Schema der Doppelschleife mit Mn^{3+}/Mn^{2+} als Katalysator aufzustellen, so zeigt sich, daß die Gleichheit der Anzahl Elektronen im ganzen System nur dann erfüllt ist, wenn $5Mn^{3+}$ auftreten können. Aus der Reduktion von 1 Molekül MnO_4^- resultiert

* Nach neueren, nicht bestätigten Messungen liegt es allerdings bei 1,58 V.

aber nur 1 Atom Mn^{2+}, man muß somit entweder so lange warten, bis sich die notwendige Anzahl Mn^{2+} gebildet hat, oder man setzt zweckmäßig von vornherein so viel davon zu, daß $5\,Mn^{2+}$ vorhanden sind. Hierbei erfolgt die Oxydation zu Mn^{3+} gemäß der Gleichung: $Mn^{7+} + 5\,Mn^{2+} = Mn^{2+} + 5\,Mn^{3+}$. Damit sind dann die stofflichen wie auch die energetischen Bedingungen erfüllt. Das Schema lautet:

$$\begin{array}{ccccc} Mn^{7+} & \longleftarrow\!\!\!- & 5\,Mn^{3+} & \longleftarrow\!\!\!- & 5\,Fe^{3+} \\ \downarrow & & \uparrow & & \uparrow \\ Mn^{2+} & & 5\,Mn^{2+} & & 5\,Fe^{2+} \end{array}$$

Im ganzen ist der Elektronenverlauf der gleiche wie im obigen Falle, von den zugesetzten $5\,Mn^{2+}$ fließen 5 Elektronen unter Hinterlassung von $5\,Mn^{3+}$ zu Mn^{7+} und reduzieren es zu Mn^{2+}. Gleichzeitig fließen von $5\,Fe^{2+}$ 5 Elektronen unter Hinterlassung von $5\,Fe^{3+}$ zu den gebildeten $5\,Mn^{3+}$ und reduzieren sie wieder zu $5\,Mn^{2+}$. Damit ist die Selbstinduktion des Permanganat-Ions in eine gegenseitige übergegangen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß bei der Titration von Fe^{II} in salzsaurer Lösung durch Permanganat die Freisetzung von Chlorgas auf eine Hemmung durch Selbstinduktion zurückgeführt werden kann. Setzt man aber Mn^{II} in reichlicher Menge zu, so wird sie in eine gegenseitige übergeführt, in welcher das ebenso entstehende Mn^{III} als Katalysator wirkt. Damit entfällt die bisherige Annahme eines unbekannten höher als dreiwertigen, instabilen Eisen-Ions, und es tritt an seine Stelle das leicht entstehende, aber auch wieder leicht reduzierbare Mn^{III}. Es folgt weiter, daß zwischen Induktion und Katalyse kein prinzipieller Unterschied besteht, vielmehr beruht letztere auf wiederholter gegenseitiger Induktion im Sinne der Solenoidbildung bei elektrischen Strömen. Ihre beschleunigende Wirkung ist auf Erhöhung der Feldstärke des gebildeten Magnets zurückzuführen. Sie verringert den inneren Widerstand. Der Unterschied zwischen gegenseitiger und Selbstinduktion wird am Beispiel der Eisentitration mit Permanganat aufgezeigt. Als Vorbild dient die Permanganatreduktion durch innere Elektrolyse nach W. Oelsen.

Literatur.

[1] Oelsen, W.: Angew. Chem. **64**, 76 (1952). — [2] Schäfer, H.: Angew. Chem. **66**, 229 (1954). — [3] Schleicher, A.: Diese Z. **136**, 330 (1952). — [4] Schleicher, A.: Diese Z. **140**, 321 (1953).

Erweiterter gleichnamiger Vortrag, 7. Tagung Fachgr. analyt. Chem. d. GDCh., Gmunden, Oberösterreich, 29. 8. 1954.

Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen, Templergraben 55.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

Die direkte maßanalytische Bestimmung des Aluminiums mit Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III).

Von
M. Theis.

(Eingegangen am 1. Oktober 1954.)

Nachdem schon früher[1] eine komplexometrische Titration des Aluminiums beschrieben worden ist (Rücktitration eines zu einer Aluminiumlösung zugesetzten Überschusses von Komplexon III-lösung), wurde versucht, ob sich das Aluminium nicht auch direkt titrieren ließe, da es mit dem Fuchsonfarbstoff „Chromazurol S" (Fa. Geigy) einen violetten Farblack bildet, der bei Zusatz von Komplexon bei geeigneten p_H-Werten wieder verschwindet.

Die Bildung des Farblackes erfolgt bei p_H-Werten über 5, in der Hitze jedoch schon bei p_H 4, einem Säuregrad, bei dem auch die Bildung des Komplexonkomplexes stattfindet.

Der Farbstoff bildet bei p_H 4 eine rotorange Lösung, der Umschlag im Endpunkt der Titration von violett nach orange ist daher schlecht zu sehen. Bei höheren p_H-Werten löst sich der Indicator gelb, der Farbumschlag im Endpunkt von violett nach gelb wäre also gut zu beobachten.

Die beste Lösung des Problems schien, daß man die Aluminiumlösung bei p_H 4 titriert, am ungefähren Endpunkt der Titration etwas Natriumacetatlösung zusetzt und mit der Aluminiumlösung wieder von gelb auf violett zurücktitriert. Bei einiger Übung ist aber auch der Umschlag von violett nach orange erkennbar, so daß man ohne einen geringen Überschuß an Komplexonlösung auskommt und direkt zu Ende titrieren kann.

Für die Titration des Aluminiums mit Komplexon III-lösung (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) wurde folgende Vorschrift ausgearbeitet:

Die aluminiumenthaltende Lösung wird mit destilliertem Wasser auf etwa 150 ml gebracht, mit 3 Tropfen Indicatorlösung versetzt und auf etwa 80° C erhitzt. Die Lösung muß p_H 4 haben. Die heiße Lösung wird mit 0,05 m Komplexonlösung titriert, bis die violette Farbe nach rotorange umschlägt. Dann werden 3—5 ml einer 2 m Natriumacetatlösung zugesetzt. Ist noch Aluminium vorhanden (sehr wenig!), so schlägt die Farbe nach tiefviolett um; es wird alsdann mit der Komplexonlösung auf den nun gut zu erkennenden Endpunkt titriert (gelborange). War alles Aluminium gebunden und ist ein geringer Überschuß an Komplexonlösung vorhanden, so ist die Lösung rein gelb; sie wird mit einigen Tropfen der Aluminiumlösung auf violett zurücktitriert. Zur Berechnung gelangt dann natürlich die Summe der vorgelegten und zur Rücktitration verbrauchten

Aluminiumlösung. Die letzte Methode der Rücktitration ist im Zweifelsfalle vorzuziehen. Aus diesem Grunde gibt man auch die zu untersuchende Lösung in eine Bürette und legt aus dieser eine bestimmte Menge zur Titration vor.

1 ml 0,05 m Komplexonlösung zeigt 1,345 mg Al^{3+} an.

Es wurde eine 0,025 m Aluminiumnitratlösung benutzt, deren Al-Gehalt als Oxyd und mit Oxin bestimmt worden war.

Benötigte Reagenzien. 0,05 m Komplexon III-lösung, Chromazurol S, 0,1%ige wäßrige Lösung, 2 m Natriumacetatlösung.

Die auf diesem Wege gefundenen Aluminiumwerte stimmten sehr genau mit den theoretischen überein, wie die Tab. 1 zeigt:

Tabelle 1.

mg Al gegeben	mg Al gefunden	Δ mg
6,77	6,76	—0,01
13,70	13,60	—0,1
6,98	6,99	+0,01
10,72	10,63	—0,09
14,30	15,38	+0,08
21,60	21,50	—0,1
9,59	9,50	—0,09

Die Titration des Aluminiums in Gegenwart von Eisen.

Eisen-(III) stört an sich die Bestimmung des Aluminiums, da es schon bei niedrigen p_H-Werten und in der Hitze komplexometrisch gebunden wird und auch mit dem Indicator einen blauen Farblack bildet, dessen Bildungsgeschwindigkeit größer ist als die entsprechende des Aluminiums. Aluminium läßt sich aber auch in Gegenwart von Eisen titrieren, wenn man wie folgt vorgeht:

Die Lösung, die Eisen und Aluminium enthält, wird, wenn sie nicht sauer ist, mit wenig Salzsäure angesäuert, mit 3 Tropfen Indicatorlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Die Lösung ist durch den gebildeten Eisenlack blau gefärbt. In der Siedehitze wird das Eisen mit Hydrazinsulfat zu Eisen(II) reduziert, das mit Komplexon nicht reagiert. Zu der jetzt orangeroten Lösung wird nun tropfenweise so viel 2 m Natriumacetatlösung zugesetzt, bis der rosaviolette Farblack des Aluminiums erscheint. (Man bedenke, daß sich bei p_H 4 der Aluminiumlack erst langsam bildet. Die Lösung darf nicht sofort tiefviolett werden, weil das einen zu hohen p_H-Wert bedeutet, bei dem das Aluminium schon als Hydroxyd ausflockt.) Die Lösung wird alsdann in der oben beschriebenen Weise titriert. Zu einer gegebenen Rücktitration benutze man eine mit Komplexon eingestellte Aluminiumlösung. Bei Anwendung in technischen Analysen füllt man vor der Titration die Lösung nach Erkalten im Meßkolben auf 200 ml auf, erhitzt im Becherglas einen aliquoten Teil dieser Lösung, titriert mit der Komplexonlösung und benutzt für die Rücktitration einen Teil der Restlösung, die man in eine Bürette gibt.

Während der Titration gibt man tunlichst einige Tropfen Natriumacetatlösung zu, damit der p_H-Wert nicht zu tief absinkt. Die erzielten Werte sind sehr befriedigend.

Einfluß anderer Ionen.

Bei der Anwendung in der Praxis kommen wohl noch folgende Stoffe als Begleiter des Aluminiums in Frage: Mg, Ca, Mn, Ti, Zn und Zr.

Zr wirkt in jedem Falle störend, ebenso Zn. Beide bilden bei den in Frage kommenden p_H-Bereichen violette Farblacke.

Die Anwesenheit von Calcium ist nicht störend, wohl aber die größerer Mengen Magnesium. Die Störung läßt sich beseitigen, indem man bei der Rücktitration *schnell* auf tiefviolett titriert. Die Anwesenheit von Mn^{++} und TiO^{++} wirkt nicht störend, wenn man sicher mit der Komplexonlösung über den Endpunkt hinaus titriert, soviel Natriumacetatlösung zusetzt, daß die Farbe nach reingelb umschlägt und dann *schnell* mit der Aluminiumlösung zurücktitriert. Der Fehler beträgt dann etwa +0,2 bis 0,3 mg.

Tabelle 2.

mg Al gegeben	mg Al gefunden	Δ mg	Bemerkungen
11,2	11,09	—0,11	mit Fe^{+++}
6,97	6,93	—0,04	mit Na^+, K^+, NH_4^+
6,84	6,86	+0,02	mit Ca^{++}
6,97	7,05	+0,08	mit Mg^{++}
15,5	15,75	+0,25	mit Mn^{++} u. TiO^{++}

Die komplexometrische Bestimmung von Zr und Fe ist in Arbeit.

Zusammenfassung.

Es wird eine direkte Titrationsmethode des Aluminiums mit Komplexon III-maßlösung beschrieben. Als Indicator dient Chromazurol S. Das Aluminium wird bei p_H 4 in der Hitze titriert. Der Endpunkt kann entweder direkt bestimmt werden, oder es wird nach Zufügen von Natriumacetatlösung ein geringer Überschuß an Komplexonlösung mit der Aluminiumlösung zurücktitriert. Die Bestimmung des Aluminiums liefert sehr gute Werte und ist auch in Gegenwart von Fe und anderen Elementen rasch und sicher ausführbar.

Literatur.

[1] Flaschka, H., K. ter Haar und J. Bazen: Mikrochim. Acta **1953**, 345; vgl. diese Z. **143**, 216 (1954).

Manfred Theis, Graz,
Inst. für anorg. u. analyt. Chemie der Universität, Universitätsplatz 1.

Aus dem Pharmazeutischen Institut
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

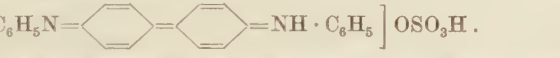
Farbreaktionen der Substitutionsprodukte des Harnstoffs.

Von
F. v. Gizycki* und L. Reppel**.

(Eingegangen am 12. Oktober 1954.)

Nach Michler, dem die erste eingehende Bearbeitung der Substitutionsprodukte des Harnstoffs zu verdanken ist[3], sollen alle Harnstoffderivate, welche die Gruppe $-N(C_6H_5)_2$ enthalten, beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ebenso wie das Diphenylamin eine Blaufärbung zeigen. Zu dieser unzutreffenden Angabe kann Michler nur durch Verwendung unreiner Materialien gekommen sein, gibt doch die an sich farblose Diphenylaminschwefelsäure die bekannte Blaufärbung erst mit Oxydationsmitteln, zu deren Nachweis sie ja gerade dient[1].

Die Farbbildung beruht darauf, daß bei der Reaktion Imoniumsalze des Diphenylbenzidins entstehen[2], wie z. B.:



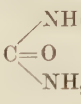
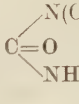
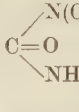
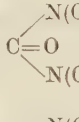
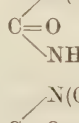
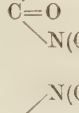
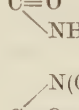
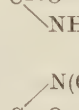
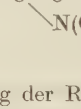
Ebensowenig wie mit reinem Diphenylamin gibt reine Schwefelsäure mit reinen Harnstoffderivaten irgendwelche Farbreaktionen; auch hier treten solche erst bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln auf, von denen das Kaliumnitrat sich als besonders geeignet erweist. Diese Feststellung machten wir bei der Untersuchung einer Anzahl von Harnstoffderivaten, wobei wir in Übereinstimmung mit Michler fanden, daß für das Eintreten der charakteristischen Farbreaktionen das Vorhandensein der Diphenylaminogruppe wesentlich ist. Harnstoffderivate, denen diese Gruppierung fehlt, geben keine entsprechenden Reaktionen: nach dem Umschütteln der Lösungen treten hier nur uncharakteristische Verfärbungen auf. Andrerseits gibt auch das NN-Diphenylharnstoffchlorid (Diphenylcarbaminsäurechlorid) eine deutliche Reaktion. Wichtig schien uns vor allem die Beobachtung, daß bei der Reaktion der verschiedenen Harnstoffderivate mit kaliumnitrathaltiger Schwefelsäure keineswegs gleichartig blaue Färbungen auftreten. Die Farbreaktionen differieren vielmehr so augenfällig, daß sie zur Erkennung und Unterscheidung der verschiedenen Harnstoffderivate benutzt werden können.

Bei der Darstellung der von uns untersuchten Harnstoffderivate (Tab. 1) waren wir zunächst von den Michlerschen Verfahren ausge-

* Früher Dozent an der Universität Halle-Wittenberg.
** Reppel, L.: Diss. Halle a. d. S. 1953.

gangen, hatten diese dann aber zum Teil wesentlich abgewandelt und so sehr reine Produkte in guten Ausbeuten erhalten[4].

Tabelle 1. *Die dargestellten und untersuchten Harnstoffderivate.*

Substanz	Formel	Kristallform	Löslichkeit
N-Phenylharnstoff, F. 147° C		Blättchen oder Nadeln	l.: Aceton, Äthanol, Methanol, Propanol, heiß. Wasser, n. l.: Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol, kaltes Wasser
NN-Diphenylharnstoff, F. 189° C		Blättchen	l.: Aceton, Methanol, Äthanol, Propanol, Chloroform; n. l.: Wasser, Äther, Ligroin, Benzol
NN,N′-Triphenylharnstoff, F. 136° C		Nädelchen	l.: Aceton, Chloroform, Benzol, Methanol, Äthanol, Propanol; n. l.: Wasser, Äther, Ligroin,
NN,N′N′-Tetraphenylharnstoff, F. 184° C		Nädelchen	l.: Aceton, Chloroform, Äthanol; n. l.: Wasser Äther, Propanol, Ligroin
NN-Phenyläthylharnstoff, F. 62° C		Nadeln	In Wasser und organ. Lösemitteln (außer Ligroin) gut löslich
NN-Phenyläthyl-N′N′-diphenylharnstoff, F. 80° C		rhombische Säulen	l.: Aceton, Chloroform, Methanol, Äthanol, Propanol; n. l.: Wasser, Äther, Ligroin, Benzol
NN-Phenyläthyl-N′-Phenylharnstoff, F. 91° C		rhombische Kristalle	l.: Aceton, Chloroform, Methanol, Propanol; n. l.: Wasser, Äther, Ligroin, Benzol
NN-Diphenyl-N′-äthylharnstoff, F. 73° C		Nadeln	l.: Aceton, Chloroform, Methanol, Äthanol, Propanol; n. l.: Wasser, Äther, Ligroin, Benzol
NN-Diphenyl-N′N′-diäthylharnstoff, F. 54° C		Nädelchen	l.: Aceton, Methanol, Äthanol, Propanol; n. l.: Wasser, Ligroin, Benzol

Zur Ausführung der Reaktion lösen wir jeweils etwa 50 mg des betreffenden Harnstoffderivates in 5 ml kalter konzentrierter Schwefelsäure (pro analysi) und überschichten diese Lösung vorsichtig mit 5 ml einer Lösung von 0,25 g Kaliumnitrat in 100 ml 8%iger analysenreiner Schwefelsäure. Dabei entstehen in der Berührungszone farbige Ringe (Tab. 2, Spalte 3). Zuweilen färbt sich auch die

Lösung im ganzen. Anschließend wird umgeschüttelt und die nun entstehende Färbung beobachtet (Tab. 2, Spalte 4).

Anfänglich hatten wir mit höherer Konzentration des Kaliumnitrats und zum Teil auch mit stärkerer Schwefelsäure (16%ig) gearbeitet. Da wir aber so infolge zu schneller Diffusion keine scharf begrenzten Farbringe erhalten konnten, verblieben wir schließlich bei der oben genannten Konzentration der Lösungen.

Tabelle 2. *Farbreaktionen der substituierten Harnstoffderivate mit Kaliumnitrat-Schwefelsäure.*

Verbindung	Formel	Farbe des Ringes	Farbe nach dem Umschütteln
NN-Diphenyl-harnstoff	$C(=O)(N(C_6H_5)_2)(NH_2)$	o.: braunrot u.: violett	grünbraun, dann gelbbraun
Triphenyl-harnstoff	$C(=O)(N(C_6H_5)_2)(NH(C_6H_5))$	o.: violett u.: giftgrün	blauviolett, dann schmutzig-braun, flockiger Niederschlag
Tetraphenyl-harnstoff	$C(=O)(N(C_6H_5)_2)(N(C_6H_5)_2)$	braunviolett	tiefviolett, dann dunkelbraun, Niederschlag
NN-Diphenyl-N′N′-diäthyl-harnstoff	$C(=O)(N(C_6H_5)_2)(N(C_6H_5)_2)$	braunrot	braunrot
NN-Diphenyl-N′-äthylharnstoff	$C(=O)(N(C_6H_5)_2)(NH(C_2H_5))$	blaugrün	braungrün, dann violett
NN-Diphenyl-harnstoff-chlorid	$C(=O)(N(C_6H_5)_2)(Cl)$	o.: violett u.: blaugrün	tiefviolett, dann braunviolett
N-Phenyl-harnstoff	$C(=O)(NH(C_6H_5))(NH_2)$	—	gelbgrün
NN-Phenyl-äthylharnstoff	$C(=O)(N\cdot C_6H_5)(C_2H_5)(NH_2)$	—	gelblichrot

o.: oben, u.: unten.

Literatur.

[1] Jander-Wendt: Lehrbuch der analyt. u. präparat. anorg. Chemie, S. 55. Leipzig 1952. — [2] Karrer, P.: Lehrbuch der organ. Chemie, 12. Aufl., S. 450 (Stuttgart 1954). — [3] Michler, W.: Über mehrfach substituierte Harnstoffe, 2. Mitt. Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 711 (1876). - [4] Reppel, L.: Über die Reaktionsfähigkeit einiger Substitutionsprodukte des Harnstoffs mit Quecksilber(II)-chlorid. (Dissertation Halle 1953; noch nicht veröffentlicht.)

Dr. F. v. Gizycki, Krefeld, Florastraße 87.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Über die papierchromatographische Analyse der Mischungen von Coffein, Aspirin und Phenacetin.

Von

Angelo Castiglioni und Marisa Vietti.

(Eingegangen am 13. Oktober 1954.)

Bei der quantitativen Analyse der therapeutisch viel verwendeten Coffein- Aspirin- Phenacetinmischungen wurden die chromatographischen Methoden schon von T. Higuchi und K. P. Patel[2] benutzt, die das Phenacetin mittels Säulenchromatographie mit gutem Resultat vom Coffein trennten. Als Lösungsmittel dienten Mischungen von Diisopropyläther und Chloroform.

Wir haben zur qualitativen Analyse der Aspirin-Coffein-Phenacetinmischungen von der Papierchromatographie Gebrauch gemacht. Ein Gemisch von Butanol und Ammoniaklösung (D 0,88) im Volumenverhältnis 4 : 1 als Eluierungsmittel gestattet eine genaue Trennung und einen sicheren Nachweis der drei Bestandteile.

Unter Benutzung von Whatman-Papier Nr. 1 sind die R_f-Werte bei der absteigenden Chromatographie für Aspirin 0,49, für Coffein 0,68 und für Phenacetin 0,93, bei der aufsteigenden Chromatographie für Aspirin 0.48, für Coffein 0,67 und für Phenacetin 0,9.

Der Nachweis von Aspirin erfolgte auf Grund der glänzenden, blauvioletten Fluorescenz, die es im Woodschen Lichte zeigt. Für das Phenacetin eignen sich die Joddämpfe sehr gut, die die Flecke intensiv braun färben. Bei Coffein erzeugen die Joddämpfe einen gelben Fleck. Manchmal, besonders bei geringen Konzentrationen, ist aber die Färbung nicht sicher zu erkennen, worauf schon R. Munier und M. Macheboeuf[3] hingewiesen haben. Deshalb ziehen wir die Reaktion zwischen Coffein und Phosphormolybdänsäure in Gegenwart von Essigsäure vor. Die entstehende gelbe Färbung ist auch bei der kleinsten, der chromatographischen Analyse unterworfenen Menge Coffein deutlich wahrzunehmen. E. Chargaff, C. Levine und C. Green[1] empfehlen die Phosphormolybdänsäure (unter Überführung in Molybdänblau) zum papierchromatographischen Nachweis von Cholin. R. Munier und M. Macheboeuf[3] haben das Reagens von Chargaff u. Mitarb. etwas abgeändert, um es für zahlreiche Alkaloide verwendbar zu machen. So benutzten sie zum Nachweis von Coffein eine 10%ige wäßrige Lösung von Phosphormolybdänsäure (ohne Reduktionsmittel). Wir haben vorzügliche

Resultate bei Verwendung einer 1%igen Lösung von mit Essigsäure angesäuerter Phosphormolybdänsäure erzielt.

Die von uns unternommenen Versuche wurden stets mit drei Dosen von mindestens je 20 μg der drei Bestandteile der Mischung ausgeführt.

Zur Vornahme der Versuche ist in der Praxis die aufsteigende Chromatographie vorzuziehen, die folgendermaßen ausgeführt werden kann: Auf einem Streifen Whatman-Papier Nr. 1 erzeugt man mit der die Mischung enthaltenden Lösung einen Fleck von etwa 1 cm $\varnothing$, ungefähr 3 cm vom unteren Rande des Papiers entfernt. Man taucht dann das Papier in etwa 50 ml des Eluierungsmittels, bestehend aus Butanol und Ammoniumhydroxydlösung (D 0,88) im Verhältnis 4 : 1. Wenn die Lösungsmittelfront die Höhe von etwa 12 cm über dem Startpunkt des Flecks erreicht hat, was einige Stunden erfordert, nimmt man den Papierstreifen heraus und trocknet ihn bei normaler Temperatur. Wenn man ihn dann im UV-Licht betrachtet, kann man in der Nähe der anfänglichen Lage des Flecks die Gegenwart von Aspirin an der glänzend blauvioletten Fluorescenz erkennen. Der Streifen wird dann den Joddämpfen ausgesetzt. Sie färben den in der Nähe der oberen Front des Chromatogramms befindlichen Phenacetinfleck intensiv braun. Auch der dem Aspirin entsprechende Fleck färbt sich braun, wenn auch weniger intensiv. Eine mehr oder minder deutliche gelbe Färbung kann auch an der Stelle des Coffeins erscheinen, und zwar in mittlerer Lage zwischen den Aspirin- und den Phenacetinflecken. Auf jeden Fall ist das Coffein sicherer nachzuweisen, wenn man aus dem Chromatogramm den größten Teil des Jods durch Lüftung entfernt und das Papier dann mit dem bereits erwähnten Phosphormolybdänreagens (1%ige wäßrige Lösung von Phosphormolybdänsäure mit 2 oder 3 Tropfen Eisessig) besprengt. Beim Trocknen bei Raumtemperatur erscheint an der Stelle des Coffeins ein intensiv gelber Fleck.

Literatur.

[1] Chargaff, E., C. Levine and Ch. Green: J. biol. Chemistry **175**, 67 (1948). — [2] Higuchi, T., and K. P. Patel: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 171 (1952); vgl. diese Z. **139**, 282 (1953). — [3] Munier, R., und M. Macheboeuf: Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **31**, 1144 (1949); vgl. diese Z. **132**, 430 (1951); **135**, 356 (1952).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität Graz.

Qualitativer Nachweis von Magnesium mittels einiger einfacher Monoazofarbstoffe.

I. Mitteilung.

Von
E. Gagliardi und M. Theis.

(Eingegangen am 21. Oktober 1954.)

Für den qualitativen Nachweis von Magnesium werden seit längerer Zeit eine Reihe von organischen Farbstoffen benutzt, die in alkalischer Lösung bei Anwesenheit von Magnesium einen Farbumschlag der Lösung

hervorrufen. Als erstes Reagens wurde wohl das p-Nitrobenzolazoresorcin benutzt[6]. Ihm folgten dann das Chinalizarin[3] und Titangelb[5]. Feigl[2] benutzte zum Nachweis des Magnesiums Diphenylcarbazid, und auch einige Disazofarbstoffe wurden auf ihre Verwendbarkeit für den qualitativen Magnesiumnachweis geprüft[1]. Von K. Weisselberg[7] wurde das p-Nitrobenzolazo-α-naphthol als Reagens auf Magnesium vorgeschlagen.

Wir haben in Zusammenhang mit dem letztgenannten Reagens eine Reihe weiterer Monoazofarbstoffe untersucht, um einerseits weitere empfindliche Nachweismöglichkeiten bzw. eine Erhöhung der Empfindlichkeit zu erzielen, andererseits aber auch, um vielleicht eine Aufklärung darüber zu erhalten, inwieweit der Molekülbau für den Farbumschlag in der Lösung bei Anwesenheit von Magnesium verantwortlich ist.

Es wurden folgende Monoazofarbstoffe hergestellt durch Diazotieren der entsprechenden substituierten Aniline und Kupplung mit α- bzw. β-Naphthol:

I. Benzolazo-α-naphthol
IIa. p-Nitrobenzolazo-α-naphthol[7]
IIb. 4-Nitro-2-Brombenzolazo-α-naphthol
III. m-Nitrobenzolazo-α-naphthol
IV. o-Nitrobenzolazo-α-naphthol
V. p-Oxybenzolazo-α-naphthol
VI. m-Oxybenzolazo-α-naphthol
VII. o-Oxybenzolazo-α-naphthol
VIII. p-, m-, und o-Chlorbenzolazo-α-naphthol
p-Brombenzolazo-α-naphthol
2,4, 3,4- und 2,5-Dichlorbenzolazo-α-naphthol
3,4,6-Trichlorbenzolazo-α-naphthol
2,4,6-Tribrombenzolazo-α-naphthol
o-, m- und p-Tolylazo-α-naphthol.

Von dem jeweiligen Farbstoff wurden 10 mg in 10 ml einer 15%igen Natronlauge unter Zusatz von 10 ml Äthanol gelöst und diese Lösung wurde mit destilliertem Wasser zu 100 ml aufgefüllt. Von der zu untersuchenden Magnesiumlösung wurden Proben auf der Tüpfelplatte mit 1 Tropfen der alkoholisch-alkalischen Farbstofflösung versetzt. Daneben wurden Vergleichsproben angesetzt. Zur Bestimmung der Identifizierungs- und Verdünnungsgrenze bedienten wir uns der von F. Feigl[3] angegebenen Formel:

$$\text{Verdünnungsgrenze} = 1 : \frac{\text{Vol. der Testlösung (in ml)} \cdot 10^6}{\text{Identifizierungsgrenze (in } \mu\text{g)}}$$

Für die einzelnen Farbstoffe ergaben sich die in Tab. 1 zusammengestellten Identifizierungs-, Verdünnungsgrenzen und Farbumschläge.

Gegenüber Weisselberg[7] hielten wir die Hydroxylionenkonzentration klein, so daß Calcium, Strontium und Barium nicht durch Ausfallen als Hydroxyde stören konnten. Der von uns verwendete Alkoholzusatz gestattet den Mg-Nachweis in verdünnterer Lösung. Im Falle des p-Nitrobenzolazo-α-naphthol gilt z. B.:

Ohne Alkoholzusatz (Weisselberg[7]): Ident.-Gr. 0,19 μg; Verd.-Gr. 1 : 260000, mit Alkoholzusatz (siehe Tab. 1): Ident.-Gr. 0,36 μg; Verd.-Gr. 1 : 1500000.

Tabelle 1.

Farbstoff Nr.	Identifizierungsgrenze, μg	Verdünnungsgrenze	Farbumschlag von	Farbumschlag nach
I	1	1 : 500000	rotorange	rosa
IIa	0,36	1 : 1500000	rotviolett	stahlblau
IIb	0,72	1 : 415000	rotviolett	grünblau
III	0,60	1 : 400000	orange	rosaviol.
IV	0,70	1 : 500000	rosa	violett
V	1	1 : 300000	rot	purpur
VI	—	—	—	—
VII	0,1	1 : 400000	orange	purpur
VIII	Bei allen unter VIII aufgeführten Reagenzien liegt die Identifizierungsgrenze bei durchschnittlich 0,8 μg, mit Ausnahme von 3,4,6-Trichlorbenzolazo-α-naphthol, dessen Identifizierungsgrenze bei 0,24 μg festgestellt wurde. Der Farbumschlag erfolgt in allen Fällen von orange oder rosaorange nach purpur bis purpurviolett. Bei den Tolylazoverbindungen liegt die Identifizierungsgrenze zwischen 0,2 und 0,3 μg.			

Zusammenfassung.

Mehrere einfache Monoazofarbstoffe erwiesen sich als empfindliche qualitative Magnesiumreagenzien. Die Reaktionen werden auf der Tüpfelplatte ausgeführt, die Anwesenheit kleiner Mengen Magnesium wird durch einen Farbumschlag der Lösung erkannt. Bei größeren Mengen Magnesium fällt ein durch Farbstoffadsorption gefärbter Magnesiumhydroxydniederschlag aus. Die Reaktionen werden durch die anderen Erdalkalien nicht gestört. Die kleinste nachweisbare Menge Magnesium ergab sich zu 0,1 μg, die höchste erreichbare Verdünnungsgrenze betrug 1 : 1500000.

Literatur.

[1] Eegriwe, E.: Diese Z. **76**, 345 (1929). — [2] Feigl, F.: Diese Z. **72**, 113 (1927). — [3] Feigl, F.: Spot Tests. — [4] Hahn, F. L.: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1394 (1924). — [5] Kolthoff, I. M.: Diese Z. **74**, 254 (1928). — [6] Mercks Reagentienverzeichnis 1929, S. 189. — [7] Weisselberg, K.: Dissertation Wien, 1930.

Dr. E. Gagliardi, Institut für anorg. und analyt. Chemie der Universität Graz (Österreich), Universitätsplatz 1.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Achte Auflage: *System Nummer 62. Gold. Lieferung 3.* XXI, 558 Seiten mit 200 Figuren. Preis kart. DM 312.—. *System Nummer 13. Bor. Ergänzungsband.* VII, 253 Seiten mit 28 Figuren. Preis DM 140.—. Ganzleinen DM 145.—. Verlag Chemie GmbH., Weinheim-Bergstraße. 1954.

Mit der vorliegenden dritten Lieferung ist der Goldband abgeschlossen. Die Lieferung umfaßt die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Goldes, seiner Verbindungen und Legierungen. Für den analytischen Chemiker von besonderem Interesse sind die Abschnitte über den Nachweis, die Bestimmung und Trennung des Goldes, die 25 Seiten umfassen und eine erschöpfende Übersicht über dieses Spezialgebiet geben. — Der Borband der achten Auflage von Gmelins Handbuch ist 1926 erschienen. Mit dem jetzt herausgebrachten Ergänzungsband (der umfangreicher ist als der Hauptband) ist dieser Abschnitt wieder auf den jetzigen Stand gebracht. Auch hier sei auf die ausführliche Behandlung des analytisch-chemischen Abschnittes hingewiesen. Entgegen der sonstigen Übung haben die für die Borchemie wichtigen organischen Borverbindungen im Ergänzungsband Aufnahme gefunden, eine Neuerung, die den auf diesem Gebiete Arbeitenden sicher sehr willkommen sein wird. — Im ganzen schließen sich die beiden neuen Lieferungen den bisher erschienenen Teilen des fundamentalen Werkes gleichwertig an. Man ist immer wieder erstaunt, mit welcher Liebe und Sorgfalt die Einordnung und Bearbeitung des ungeheuer anschwellendenden Stoffes erfolgt.

W. N. Tuller: *The Sulphur Data Book. Compiled by the Technical Staff Freeport Sulphur Company.* VIII, 143 Seiten. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London 1954. Preis sh. 37/6.

Das Buch enthält eine Zusammenstellung von Daten über den elementaren Schwefel, die für den praktischen Gebrauch von Interesse sind. In den Zahlentabellen sind die nach Meinung der Herausgeber besten und zuverlässigsten Zahlenwerte wiedergegeben, die teils aus der Literatur, teils aus privaten Quellen oder eigenen Untersuchungen stammen. Mit Absicht wurde darauf verzichtet, etwa abweichende Meßwerte einander gegenüberzustellen, um dem Benutzer die oft schwierige Entscheidung für die eine oder andere Zahl abzunehmen. Diesem Verfahren haften naturgemäß Mängel an; mit Rücksicht auf die großen Erfahrungen des Herausgeberstabes darf man aber hoffen, daß in den meisten Fällen die richtige Auswahl getroffen wurde. Die einzelnen Abschnitte des Buches betreffen: die Natur des Schwefels, physikalische und chemische Eigenschaften, Thermodynamik, Löslichkeit, Analyse des Schwefels. Dieses Kapitel enthält sehr gute Arbeitsvorschriften für die Bestimmung aller Bestandteile des natürlich vorkommenden Schwefels. Im Anhang findet man eine umfangreiche Dichtetabelle der Schwefelsäure mit Angaben der spez. Gewichte, der Grade Baumé und Twadell, der Gewichte je Kubikfuß oder Gallone, der Prozentgehalte H_2SO_4 und SO_3. Den Abschluß bildet ein Auszug aus der einschlägigen Literatur. A. Kurtenacker.

Mikroanalyse. T. S. West[1] gibt eine Übersicht über die *Methoden und apparativen Einrichtungen der Mikroanalyse*. Sein Bericht bezieht sich auf die qualitative

[1] Research (London) **7**, 60—67 (1954). Univ. Birmingham (England).

Analyse, Gravimetrie, Maßanalyse, Gasanalyse, Elektrolyse, quantitative organische Mikroanalyse und Ultramikroanalyse. Zahlreiche Abbildungen veranschaulichen die geschilderten apparativen Hilfsmittel. BARBARA GRÜTTNER.

Über die Anwendung elektrochemischer Methoden in der analytischen Chemie berichtet E. BARENDRECHT[1]. Er gibt zuerst einen theoretischen Überblick über die einzelnen Verfahren und versucht sie unter einem einheitlichen Gesichtspunkt, insbesondere von der Polarisationskurve her, zu ordnen. Im zweiten Teil werden dann die Anwendungen besprochen. Die *Polarographie*, sowohl brauchbar für die qualitative als auch quantitative Analyse, kann in der organischen Analyse angewendet werden bei Aldehyden, Ketonen und Chinonen, Nitro-, Nitroso-, Hydroxylamin-, Azo- und Azoxyverbindungen, gewissen Alkaloiden, ungesättigten Verbindungen, in der Metallanalyse zur Bestimmung von Verunreinigungen in einem weniger edlen Grundmetall, z. B. bei der Bestimmung von Pb und Cd in Zn. Da der Stoffverbrauch zu vernachlässigen ist, kann die Bestimmung mehrfach wiederholt werden. — Bei der *Amperometrie* wird die Veränderung der Stromstärke bei Zugabe des Reagenses verfolgt. Bei der Amperometrie im engeren Sinne verwendet man eine Bezugselektrode von großer Oberfläche und daher gleichbleibendem Potential, während die Indicatorelektrode klein gehalten wird, um auch den Strom niedrig zu halten. Bei der *Dead stop-Methode* benützt man 2 gleichwertige Indicatorelektroden (Pt). Diese Methode eignet sich besonders für Titrationen im nichtwäßrigen Milieu und hat sich hauptsächlich bei der Bestimmung des Wassergehaltes nach KARL FISCHER eingeführt. — Die *Potentiometrie bei konstantem kleinen Strom* hat gegenüber der klassischen Potentiometrie (Stromstärke = 0) gewisse Vorzüge: scharfer Potentialsprung und rasche Einstellung des Potentials. Man nimmt als Bezugselektrode meist eine gesätt. Kalomelelektrode, die über eine Salzbrücke mit der Lösung in Verbindung steht. Als Indicatorelektrode dient eine Platinelektrode von etwa 1 cm² Oberfläche. Beim Arbeiten mit 2 Indicatorelektroden, das sich in nichtwäßrigen Lösungen empfiehlt, fällt die Salzbrücke weg. — Bei der *Coulometrie* und coulometrischen Titrationen wird das Integral $\int i \cdot dt$ bestimmt. Nebenreaktionen, welche dieses Integral beeinflussen, sind beim analytischen Arbeiten auszuschließen, was konstante Kathoden- und Anodenpotentiale erfordert. Wird die Elektrolyse bei konstantem Strom ausgeführt, dann läuft die Bestimmung auf eine Messung der Zeit hinaus, wobei der Endpunkt amperometrisch oder potentiometrisch angezeigt werden kann. Ist der Elektrolysestrom kleiner als 100 μA dann kann er durch eine große äußere Spannung und einen großen äußeren Widerstand ausreichend konstant gehalten werden. Bei größeren Stromstärken sind elektronische Geräte zur Konstanthaltung notwendig. Für eine automatische coulometrische Titation wird eine geeignete Anordnung angegeben. L. ACKER.

Für die Empfindlichkeitsdiagramme analytischer Reaktionen nach J. GILLIS u. Mitarb.[2] geben F. BURRIEL-MARTÍ, J. RAMIREZ-MUÑOZ und R. ESCOBAR-GODOY[3] verschiedene Erläuterungen und Anwendungsbeispiele. A. KURTENACKER.

[1] Chem. Weekbl. **1954**, 401–406, 417–423 [Holländisch]. Centr.-Lab. Staatsmijnen, Limburg (Holland).

[2] GILLIS, J., and B. V. J. CUVELIER: Ann. Chim. analyt. **22**, 164 (1940); Natuurwet. Tijdschr. **22**, 67 (1940); GILLIS, J., J. HOSTE and A. CLAEYS: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **1**, 291 (1947); GILLIS, J.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 151 (1951); **38**, 50, 381 (1951); Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **8**, 97 (1953); vgl. diese Z. **135**, 297 (1952); **138**, 427 (1953); **140**, 295 (1953).

[3] Inform. Quím. analit. **8**, 42–53 (1954). Facultad de Ciencias, Madrid und C.S.I.C.

Zur Trennung nach dem bekannten Gegenstromverteilungsverfahren[1] arbeiten M. A. Cookson und D. H. Laney[2] eine Technik aus, die auch in nicht eingerichteten Laboratorien angewandt werden kann. Der Aufbau des hierzu erforderlichen Geräts ist den Fotos des Originals zu entnehmen. Sechs 80 ml-Scheidetrichter werden in einem Rahmen befestigt und in diesem um eine horizontale Achse um 180° bei etwa 25 cm Radius mittels eines Handgriffes geschwungen. Die Glasstopfen der Scheidetrichter sind dabei durch Federschnäpper in einer zylindrischen Führung gesichert. Beim Abfüllen werden die Stopfen in eine Klammer am oberen Teil des Rahmens gesetzt. Die Reagensgläser sind, gegenüber den Trichterstielen, genau zentriert, in elastischen Halteklammern befestigt. Ein Versuch mit *technischem Glycerinmonooleat* wird beschrieben.

H. Freytag.

Zur Extraktion flüssiger Proben mit flüssigem Extraktionsmittel, z. B. zur Extraktion der Lösung von Nylon in Ameisensäure mit Leichtpetroleum entwickelte K. W. Mieszkis[3] eine Kombination des Soxhlet-Apparates mit dem Apparat von M. Clasper und J. Haslam[4], die gewisse Mängel des letzten Apparates vermeidet. Konstruktion und Arbeitsweise des Apparates sind aus Abb. 1 zu entnehmen.

A. Kurtenacker.

Papierchromatographie. *Ein „Mehrfachtauch"-Verfahren in der Papierchromatographie und einen spezifischen Nachweis für Oxyprolin* beschreiben J. B. Jepson und I. Smith[5]. Wird die Sichtbarmachung papierchromatographisch (p-ch) entwickelter Substanzen durch aufeinanderfolgendes Besprühen mit verschiedenen Reagenslösungen durchgeführt, so bilden sich auf dem P-ch häufig störend wirkende pustelförmige Flecke. Bei Anwendung der von Verf.[6] ausgearbeiteten „Tauchtechnik" wird dagegen ein völlig gleichmäßig gefärbter Untergrund erhalten. So erscheinen z. B. *Arginin* und *Guanidin* beim Tauchen in Sakaguchis Reagens, einer 0,1%igen Lösung von 8-Oxychinolin in Aceton, und nach dem Trocknen in eine Lösung von 0,2 ml Br in 100 ml 0,5 n Natronlauge als leuchtend orangerote, langsam verblassende Flecke. Für *Tyrosin* und manche seiner Derivate hat sich Achers Reagens, eine acetonische Lösung von α-Nitroso-β-naphthol und Salpeter-

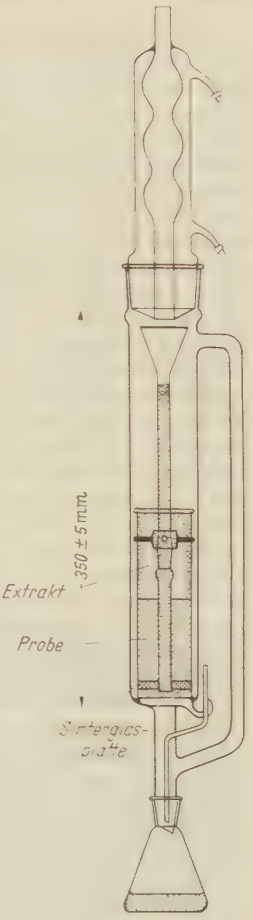


Abb. 1. Extraktionsapparat für flüssige Proben mit flüssigem Extraktionsmittel nach Mieszkis.

[1] Craig, L. C., and D. Craig: Technique of Organic Chemistry. Bd. 3, Kap. IV. Interscience Publishers, New York 1950.

[2] Chem. and Ind. **1954**, 450–452. Brit. Baking Ind. Res. Assoc., Chorleywood, Herts. (England).

[3] Analyst (London) **79**, 109–110 (1954). British Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Montmouthshire (England).

[4] Analyst (London) **74**, 224 (1949); vgl. diese Z. **131**, 470 (1950).

[5] Nature (London) **172**, 1100—1101 (1953). Middles. Hosp. Med. School, London.

[6] Jepson, J. B., und I. Smith: Nature (London) **171**, 43 (1953).

säure gut bewährt. In vielen Fällen erzielt man durch aufeinanderfolgendes Tauchen der P-ch in Ninhydrin- oder Isatinlösung, EHRLICH-Reagens und SAKAGUCHI-Reagens oder Diazoreagens gute Erfolge. Das Mehrfachtauchverfahren ergibt bei eindimensionalen P-ch oft bessere Resultate als einfaches Besprühen zweidimensionaler P-ch. Folgendes Verfahren ist als *sehr empfindlicher und spezifischer Test für Oxyprolin* (O) geeignet: Nach Tauchen in Isatin wird das P-ch erhitzt, wobei O als bläulicher Flecken erscheint. Erneutes Tauchen in EHRLICH-Reagens führt diese Farbe innerhalb weniger se· in ein intensives Purpurrot über. O ist mit dieser Reaktion noch in Konzentrationen von 0,1 μg/ml nachweisbar.

K. SÖLLNER.

Eine neue papierchromatographische Arbeitstechnik wurde von F. IRREVERRE und W. MARTIN[1] entwickelt. Der Vorzug dieses Verfahrens besteht darin, daß die Lösungsmittelzufuhr zum Papier und damit die Fließgeschwindigkeit mit Hilfe eines Systems von Dochten variiert und reguliert werden kann. Dadurch wird die Reproduzierbarkeit der Chromatogramme verbessert; außerdem kann man durch Verlangsamung der Fließgeschwindigkeit die Trennschärfe eines Lösungsmittels erhöhen und den Durchmesser der Flecken verkleinern. — *Arbeitsweise.* (Abb. 2) Das Chromatographiergefäß (H, I) enthält ein aus 2 Glastrichtern A und A' bestehendes Gestell, dessen Höhe mittels des festschraubbaren Kunststoffrings C variiert werden kann. Auf A' steht eine Kristallisierschale B mit dem Lösungsmittel. In dieses taucht der Docht F, der zum Zentrum eines Rundfilters E führt, das auf dem oberen Rand des zylindrisch geformten Chromatogrammstreifens G aufliegt. Das Rundfilter ist mit der Glasplatte D und gegebenenfalls mit einem zusätzlichen Gewicht J beschwert. Man verwendet Baumwolldochte von etwa 1 mm Durchmesser, die mit dem jeweils gebrauchten Lösungsmittel ausgewaschen sind. Je nach der gewünschten Fließgeschwindigkeit werden die Dochte folgendermaßen angeordnet: 1, 2, 3 oder 4 Dochte durch das Zentrum des Rundfilters; 4, 6, 8, 12 oder 16 Doppeldochte kreisförmig im Abstand von 1 cm, 1,5 cm, 2,0 cm, 3,0 cm bzw. 4,0 cm vom Zentrum des Rundfilters; 16 einfache oder doppelte Dochte kreisförmig im Abstand von 6,8 cm vom Zentrum. Die Dochte werden mittels Knoten im Rundfilter fixiert. Bei Anwendung von 8 und mehr Dochten versieht man die Mitte des Rundfilters und die Glasplatte D mit einer Öffnung, um die Dochte vor dem Chromatographieren mit Hilfe eines gebogenen Glasstabes geraderichten zu können. — Außer durch die Zahl der Dochte kann die Fließgeschwindigkeit auch durch deren Länge reguliert werden. Durch Begrenzung der Lösungsmittelmengen kann die Lösungsmittelfront an beliebiger Stelle zum Stillstand gebracht werden. Andererseits läuft das Chromatogramm weiter, auch wenn der untere Rand des Zylinders erreicht ist, sofern genügend Lösungsmittel verwendet wird.

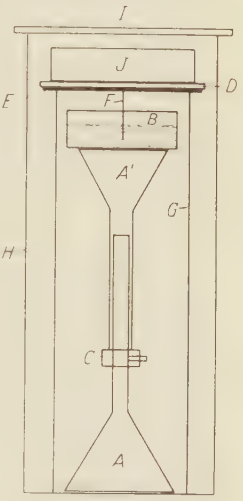


Abb. 2. Apparat zur papierchromatographischen Arbeitstechnik nach IRREVERRE und MARTIN.

H. SPERLICH.

Die Möglichkeiten der Fällungschromatographie auf mit mehr oder weniger hydrolysierenden, anorganischen Salzen imprägniertem Filtrierpapier untersuchten M. MILONE, G. CETINI und F. RICCA[2]. Whatman-Papier Nr. 1 imprägniert man

[1] Analyt. Chemistry **26**, 257—260 (1954). Inst. Health, Bethesda, Md. (USA).
[2] Ann. Chimica **43**, 652—658 (1953). Univ. Turin (Italien).

durch Einlegen in Lösungen von 2%iger *Natriumaluminatlösung*, 4%iger *Natriumsilicatlösung*, 2,8%iger *Kaliumpyroantimonatlösung*, 1,3%iger *Natriumtetraboratlösung* oder 3,5%iger *Natriumarsenitlösung*, schneidet daraus nach dem Trocknen 1 cm breite und mehr als 20 cm lange Streifen und taucht sie in die zu prüfenden Lösungen ein. Man beläßt sie darin, bis die Lösungen 2—3 cm hoch gestiegen sind und taucht dann dieses Streifenende in destilliertes Wasser oder ein anderes geeignetes Lösungsmittel. Die Steighöhe soll 15—20 cm bei einer Laufzeit von etwa 2 Std betragen. Die getrockneten Streifen entwickelt man mit geeigneten Reagenzien durch Aufpinseln, Besprühen oder Bedampfen. Die Reihenfolge der fällungspapierchromatographisch trennbaren Kationen je nach Imprägnierung werden nachstehend wiedergegeben, wobei die ohne Trennungsstrich nebeneinander gereihten Kationen sich unter diesen Bedingungen nicht trennen lassen. — Natriumsilicatpapier: Hg^{II}-$Fe^{III}Hg^{I}$-Al-Pb-Cu^{II}-Ag-Zn-Cd-$Ni^{II}Co^{II}Mn^{II}$; Natriumaluminatpapier: $Fe^{III}Hg^{I}Hg^{II}$-Pb-Cu^{II}-Ag-Zn-Cd-Co^{II}-Ni^{II}-Mn^{II}; Natriumarsenitpapier: Hg^{II}-$Fe^{III}Hg^{I}$-Al-Pb-Cu^{II}Ag-Zn-Co^{II}-Cd-$Ni^{II}Mn^{II}$; Kaliumpyroantimoniat: $Hg^{I}Hg^{II}$-Pb-Fe^{III}Ag-Cu^{II}Cd-Al-Zn-Co^{II}-$Ni^{II}Mn^{II}$; Natriumtetraborat: Hg^{II}-$Fe^{III}Hg^{I}$-Al-Pb-Cu^{II}-Ag-Zn-Co^{II}-Cd-Ni^{II}-Mn^{II}. Die Längen der Zonen sind der Konzentration der betreffenden Ionen in der geprüften Lösung direkt proportional. Zwei gleichwertige Ionen beeinflussen gegenseitig ihre Zonenlänge zwischen den maximalen Steighöhen der einzelnen Ionen ebenfalls in linearer Funktion. — Gegenüber der Verteilungschromatographie bietet diese Methode die Vorteile großer Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung.

H. Freytag.

J. A. Brown und M. M. Marsh[1] teilen eine Verbesserung der früher[2] beschriebenen Einrichtung zur *automatischen Messung der Lichtabsorption und Fluorescenz auf Papierchromatogrammen* mit. Das automatische Registriergerät besteht aus folgenden 5 Hauptbestandteilen: 1 Zwischenstück (spacer), 1 Abtastkammer (scanner), an welcher ein Photomultiplier (RCA 1 P 28, Aminco) angebracht ist, 1 Verstärker (American Instrument Co) und 1 Registriergerät (Brown Instrument Co), ferner 1 Transportmechanismus für die Chromatogramme. Das Gerät wird an das Beckman-Photometer Model DU angesetzt. Es können mit dieser Apparatur registrierend Lichtdurchlaßkurven und Fluorescenzkurven aufgenommen werden. Als Beispiele werden Lichtabsorptionsmessungen an Pyridoxin (0,625—3,115 μg) bei 297 mμ angegeben, welche mit maximalen Abweichungen vom Mittel von 1,4—4,4% belastet sind, ferner Fluorescenzintensitätsmessungen an Riboflavin (2,6—13,0 μg) mit Hilfe einer Quecksilberdampflampe (365 mμ) und komplementären Filtern für die Fluorescenz für 450 und 580 mμ mit maximalen Abweichungen vom Mittel von 1,2—3,5%.

J. Eisenbrand.

Zur Bestimmung der Lage von Zonen der Alkalimetall-Ionen auf Papierchromatogrammen verwendet G. de Vries[3] folgendes Verfahren. Nach T. Sakaguchi und H. Yasuda[4] hergestellte Chromatogramme wäßriger Lösungen von Lithium-, Natrium- und Kaliumchlorid werden nach dem Trocknen mit einer Geschwindigkeit von 0,75 mm in 3 sec zwischen 2 kleinen Stahlzylindern hindurchgezogen, an denen eine *Gleichstromspannung von 4—80 V* anliegt. Gleichzeitig wird alle 3 sec die Stromstärke an einem Galvanometer abgelesen. Alle 3 Ionen können auf diese Weise gut nebeneinander an ihrer hohen Leitfähigkeit im Verhältnis zu den „leeren" Teilen des Papiers erkannt werden. 0,5 μg Li, 1—2 μg Na und 3—4 μg K sind noch

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1865—1869 (1953). Eli Lilly & Co, Indianapolis, Ind.

[2] Brown, J. A., and M. M. Marsh: Analyt. Chemistry **24**, 1952 (1952); vgl. diese Z. **142**, 52 (1954).

[3] Nature (London) **173**, 735—736 (1954). Freie Univ., Amsterdam (Holland).

[4] J. pharmac. Soc. Japan **71**, 1469 (1951); vgl. diese Z. **137**, 449 (1952/53).

erfaßbar. Bei großem Natriumüberschuß ist Kalium schwer kenntlich. 0,5 μg Li lassen sich aber noch neben 500 μg Na feststellen. Chloratlösungen liefern weniger empfindliche Anzeigen als die Chloride. K. Cruse.

Über die Papierchromatographie der Dithizonate von Ag, Hg, Zn, Cu, Cd, Pb und Bi berichten G. Venturello und A. M. Ghe[1] in Fortsetzung früherer Untersuchungen[2]. Bei verschiedenen p_H-Werten und mit verschiedenen Lösungsmitteln werden in Anlehnung an die experimentelle Technik von D. E. Laskowski und W. C. McCrone[3] Trennungen durchgeführt. Die benutzten Papiere (Whatman 1) werden mit Pufferlösungen nach W. M. Clark und H. A. Lubs (Zusammenstellung von p_H 1—10 im Original) behandelt und die gleichen Versuche mit nicht behandeltem Papier durchgeführt. Das aufgerollte Papier wird 7 Std mit 100 ml der Pufferlösung getränkt und nach 12stündigem Trocknen im Luftstrom Streifen von 1 × 25 cm geschnitten. Es werden jedesmal 0,01 ml der 0,01 m Chloroformlösungen bei Zn, Cu, Ag, Bi und 0,002 m Lösungen bei Pb, Cd und Hg als Dithizonate chromatographiert. Als Lösungsmittel dienen eine Reihe aliphatischer Alkohole mit gerader oder verzweigter Kette von Methyl- bis Isoamylalkohol bei 27° C. Bei Verwendung von Methanol zeigen die R_f-Werte von Zn-, Cd- und Hg-Dithizonat bis p_H 3 eine Erniedrigung, nehmen kontinuierlich bis p_H 7 zu, um dann wieder abzunehmen. Cu- und Ag-Dithizonat haben in der gesamten p_H-Skala den R_f-Wert = 0, ebenso Pb-Dithizonat auf nicht mit Pufferlösung getränktem Papier. In äthanolischer Lösung bleiben die Dithizonate von Ag, Cu, Pb auf dem Startpunkt, die anderen haben mittlere R_f-Werte in saurer Lösung, dagegen R_f = 1 in basischer Lösung. In den Lösungen der höheren Alkohole bewegen sich die Dithizonate von Zn, Cd, Hg, Bi im gesamten p_H-Bereich mit der Lösungsmittelfront (R_f = 1), Pb, Cu und Ag haben im ganzen Bereich R_f = 0. Die Trennung von Gemischen der Dithizonate verursacht Schwierigkeiten wegen der Ähnlichkeit des molekularen Baus der Komplexe und wegen des möglichen Überganges von der Keto- in die Enolform in saurer bzw. alkalischer Lösung. Die Trennung binärer Gemische wird mit 0,005 ml von 0,01 m Lösungen bei Zn, Cu, Ag, Bi und mit 0,002 m Lösungen bei Pb, Cd und Hg vorgenommen. Bei p_H 1—10 und bei Verwendung der angeführten Alkohole als Lösungsmittel werden tabellarische Zusammenstellungen über die binären Trennungen gegeben. In Methanol bestehen gute Trennungsmöglichkeiten des Zinks von Ag, Cu, Hg und von Ag-Hg im gesamten p_H-Bereich 1—10. In den höheren Alkoholen bestehen die größten Trennmöglichkeiten bei p_H 3. Eine Trennung ternärer Gemische wurde bei Verwendung von Methyl- und Äthylalkohol für Ag-, Hg-, Zn-Dithizonat durchgeführt. Die R_f-Werte von Zn-, Cd- und Hg-Dithizonat (II. Nebengruppe des periodischen Systems) nehmen mit dem p_H-Wert und der Zahl der C-Atome des verwendeten Alkohols zu. Ein analoges Verhalten zeigen die Dithizonate von Ag und Cu (I. Nebengruppe). Th. Breyhan.

L. J. B. Husband[4] beschreibt *eine automatische Vorrichtung*, um die *Aufnahme eines Papierchromatogramms* zu einer bestimmten Zeit dadurch in Gang zu setzen, daß das Lösungsmittel zu dieser Zeit, z. B. zu einer gewünschten Nachtstunde, mit dem vorbereiteten Papier in Berührung gebracht wird. Das Chromatogramm kann dann am nächsten Morgen bequem untersucht oder weiterbehandelt werden. Über dem Chromatographiertank, einem viereckigen Gefäß mit Glasplatte als Deckel, ist ein

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 335—345 (1954). Univ. Bologna (Italien).

[2] Venturello, G., und A. M. Ghe: Ann. Chimica **43**, 267 (1953); vgl. diese Z. **142**, 361 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1579 (1951); vgl. diese Z. **136**, 290 (1952).

[4] Chem. and Ind. **1954**, 776—777. Univ. Bristol (England).

Glasgefäß mit dem Lösungsmittel angeordnet. Das in den Tank führende Abflußrohr trägt ein magnetisches Ventil, das mit Hilfe eines Solenoids betätigt wird. Die Zeiteinstellung erfolgt durch eine von einem Synchronmotor mit einer Periode von 24 Std getriebene Scheibe, die am Rande 24 Bohrungen hat. Man steckt einen Stahlzapfen in eines von den Löchern, so daß zu der gewünschten Zeit ein Kontakt mit dem Schalter hergestellt wird. Das Lösungsmittel fließt nun in den Tank und das vorbereitete Papier taucht in das Lösungsmittel. H. KURTENACKER.

Für papierchromatographische Trennungen empfiehlt CH. WUNDERLY[1] die Benutzung eines Troges, der in 4 parallele gleichgroße Segmente unterteilt ist. Man erhält so gleichzeitig 8 Chromatogramme. Bei Versuchen, bei denen der p_H-Wert oder die Ionenstärke des Lösungsmittels variieren sollen, ist die Benutzung eines unterteilten Troges besonders zeitsparend. Als Beispiel wird die Trennung von *Arginin, Lysin und Glutaminsäure* bei verschiedener Ionenstärke angeführt.

BARBARA GRÜTTNER.

Über Ionenaustausch bei der Papierchromatographie berichtet J. B. SCHUTE[2]. Verf. beobachtete bei der Chromatographierung von organischen Säuren und Alkaloiden mit Wasser als Lösungsmittel eine irreversible „Absorption". Da eine Oberflächenadsorption bei einem stark polaren und quellenden Lösungsmittel wie Wasser unwahrscheinlich ist, wird angenommen, daß die H-Ionen der Säure gegen Kationen aus dem Papier ausgetauscht werden. So erhält man z. B. bei der Chromatographie von Salicyl- oder Sulfosalicylsäure mit Wasser einen „Säurefleck" in der Nähe des Startpunkts und einen „Salzfleck" an der Lösungsmittelfront. Wenn das Papier zuvor erst mit Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen wird, um alle austauschbaren Kationen zu entfernen, erhält man normale Chromatogramme. Bei Alkaloiden tritt in jedem Fall eine Salzbildung ein. Das entstandene Alkaloid-Ion kann gegen Kationen, also auch gegen ein anderes Alkaloid, ausgetauscht werden, wenn dieses bevorzugt gebunden wird. In diesem Fall können 2 Alkaloide durch Chromatographie mit Wasser getrennt werden. Auch bei der Chromatographierung mit organischen Lösungsmitteln tritt ein Austausch ein, wenn die stationäre Phase ein ionisierendes Lösungsmittel wie Wasser ist, was manche Anomalien bei der Chromatographie von Alkaloiden erklärt. Imprägnieren des Papiers mit Kaliumchlorid[3] unterdrückt solche Störungen, da der Überschuß eines Elektrolyten in der stationären Phase die Bindung des Alkaloid-Ions verhindert.

H. SPERLICH.

Elektrophorese. E. PFEIL und W. KANNGIESSER[4] haben darauf hingewiesen, daß präparativ mit dem Elphor-V-Gerät ein größerer Durchsatz erlaubt ist, wenn an Stelle des üblichen Papiers dünne Pappe (Sch. & Sch. 5703) verwendet wird. Zur Beseitigung von Störungen durch in das Analysenfeld gelangende Elektrolyseprodukte wird die in Abb. 1 wiedergegebene neue Anordnung des Elektrodenkontakts empfohlen: die Watte, an der die Elektroden anliegen, wird auf die Pappe aufgenäht und dann um einen Zelluloidstreifen umgelegt.

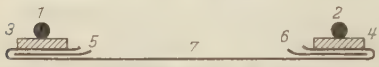


Abb. 1. Querschnitt durch die Elektrodenanordnung nach PFEIL und KANNGIESSER. *1, 2* Elektroden; *3, 4* Watteschichten; *5, 6* Celluloidstreifen, *7* Elektrophoresepappe.

K. CRUSE.

[1] Nature (London) **173**, 267—268 (1954). Med. Univ.-Klinik Zürich.

[2] Nature (London) **171**, 839—840 (1953). Univ. Leyden (Holland).

[3] MUNIER, R., M. MACHEBOEUF and N. CHERRIER: Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **34**, 204 (1952); vgl. diese Z. **138**, 385 (1953).

[4] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **296**, 79 (1954). Biol. Bundesanstalt Land- u. Forstwirtsch., Hann.-Münden.

F. A. Pezold und A. Kofes[1] untersuchen die Forderungen, die an ein *Transparenzphotometer (Diaphanometer)* gestellt werden müssen, das zur Auswertung von *Elektrophoresestreifen* mittels der Transparenzphotometrie dienen soll. Die Anforderungen sind: Gleichmäßige Ausleuchtung des Spaltes, Verwendung von monochromatischem Licht hoher Intensität, einwandfreie Spannungsstabilisierung, empfindliches Photoelement, hochempfindliches Galvanometer, logarithmische geeichte Skala. Diesen Forderungen entsprechen die im Handel befindlichen Geräte oft nicht. Ein nach Angaben der Verf. vom Elektrophysikal. Labor. Dr. Ing. Kofes, Berlin-Charlottenburg, Kaiserdamm 80, hergestelltes Gerät (Diaphanometer EPL) gibt dagegen gut reproduzierbare Meßwerte. A. Kurtenacker.

Titrationen in nicht wäßrigen Lösungen. *Für potentiometrische Titrationen in Eisessiglösung mit Perchlorsäurelösung in Eisessig* konstruierten B. R. Warner und W. W. Haskell[2] die in Abb. 2 wiedergegebene Titrationszelle. Die Kalomelelektrode taucht, wie ersichtlich, in eine Eisessigbrücke, die durch eine feinporige Glasfritte von der zu titrierenden Lösung getrennt ist. Das Potential dieser Einrichtung ist soweit konstant, daß die Potentialänderungen während der Neutralisation der zu titrierenden Base nicht merklich beeinflußt werden. Als Indicatorelektrode bewährte sich die Glaselektrode besser als die ebenfalls untersuchte Antimonelektrode, die mitunter fehlerhafte Potentialanzeigen liefert oder auch ganz versagt.

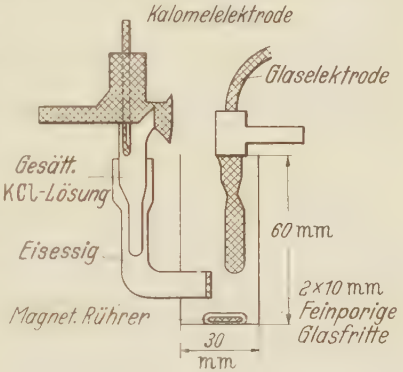


Abb. 2.
Titrationszelle nach Warner und Haskell.

Titrationen in wasserfreier Essigsäure behandeln G. Maass und G. Jander[3] in einem Übersichtsartikel über „Die Grundlagen der Chemie in wasserfreier Essigsäure" ausführlich. Insbesondere wird das Verfahren der potentiometrischen Titration in wasserfreier Essigsäure genau beschrieben und an zahlreichen Beispielen erläutert. H. Kurtenacker.

Heterometrische Titrationen. Mit diesem Namen bezeichnet M. Bobtelsky Titrationsverfahren, bei welchen der zu bestimmende Stoff mit der Meßflüssigkeit eine unlösliche Verbindung bildet. Die dadurch hervorgerufene Trübung wird gemessen. Die Trübung nimmt bis zum Äquivalenzpunkt zu, um dann konstant zu bleiben bzw. infolge Verdünnung der Flüssigkeit wieder abzunehmen. Trägt man die zugesetzten ml Maßlösung gegen die photometrisch ermittelten Trübungswerte auf, so ergibt sich im Äquivalenzpunkt ein scharfer Knick in der Titrationskurve. Das Verfahren eignet sich vorwiegend für Mikrobestimmungen[4]. Zur Messung der

[1] Klin. Wschr. **1954**, 504—507. Mediz. Klinik d. freien Univ. Berlin.

[2] Analyst. Chemistry **26**, 770—771 (1954). Duke Univ., Durham, N.C. (USA).

[3] F. G. Fischer, H. W. Kohlschütter und K. Schäfer: Fortschritte der chemischen Forschung, 2. Bd., 4. Heft, S. 619—669. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953.

[4] Vgl. die ganz ähnlichen photoelektrischen Fällungstitrationen von A. Ringbom [diese Z. **122**, 263 (1941)] und die Titrationsverfahren „bis zur maximalen Trübung" von H. Frey, diese Z. **132**, 276 (1951); **133**, 274 (1951); **134**, 358 (1951/52); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 28 (1952); vgl. auch R. Wickbold, Fette und Seifen **54**, 394 (1952); Angew. Chem. **65**, 159 (1953); vgl. diese Z. **139**, 61, 62 (1953).

Trübungen verwenden Bobtelsky u. Mitarb. ein einfaches, „Heterometer" genanntes Photometer[1]. Das Titrationsphotometer hat etwa 3,6 cm ⌀ und 1 cm (in einzelnen Fällen 2 cm) Schichtdicke. Das Licht trifft senkrecht durch die getrübte Lösung auf die Selenzelle, die mit einem empfindlichen Mikroamperemeter (1 mA = 16 cm) verbunden ist. Die Suspension muß während der Titration stark gerührt werden.

M. Bobtelsky und B. Graus[2] beschreiben die *Mikrobestimmung von Blei oder Citronensäure*. Für die *Bleibestimmung* werden zu 5 ml einer 0,005—0,02 molaren neutralen, wäßrigen Bleinitratlösung 5 ml Alkohol gegeben und mit einer 0,01—0,02 molaren Trinatriumcitratlösung in 50%igem Alkohol tropfenweise aus einer Mikrobürette mit 0,01 ml-Teilung unter starkem Rühren titriert. Der Schnittpunkt der beiden geraden Linien der optischen Dichte liegt genau bei dem Verhältnis von Blei zu Citrat 3 : 2. Der Titrationsfehler beträgt zwischen 0 und 1%. Ähnlich wird die Titration wäßriger Bleilösungen (0—10 mg Pb) mit 0,005 molarer wäßriger Citratlösung ausgeführt. Der Fehler liegt hier zwischen 1 und 3,5%. *Die Bestimmung der Citronensäure* führt man unter den oben genannten Bedingungen mit Bleilösungen bekannter Konzentrationen in alkoholischer oder wäßriger Lösung genau so aus. Der Titrationsfehler beträgt hier 1—2%. H. Pohl.

Für die Bestimmung von Nickel mit Dimethylglyoxim oder umgekehrt verwenden M. Bobtelsky und Y. Welwart[3] Titrationsgefäße mit 2 cm Schichtdicke. Die optischen Messungen erfolgen mit Rotfilter. Die Titrationen werden bei Raumtemperatur durch tropfenweisen Zusatz von Maßflüssigkeit unter starkem Rühren durchgeführt. *Nickelbestimmung*: zu 20 ml der wäßrigen Lösung, die 0,5 mg bis etwa 2,5 mg Ni enthält, fügt man 1 ml 2,0 m NH_4Cl- und 1,5 ml 2,0 m NH_3-Lösung ($p_H \sim 9{,}5$) und titriert mit 0,01—0,05 m alkoholischer Dimethylglyoximlösung. Für die *Bestimmung von Dimethylglyoxim* soll die Lösung 1 mg oder mehr Dimethylglyoxim enthalten, als Maßflüssigkeit dient 0,01 m—0,005 m $NiSO_4$-Lösung. Die sonstigen Bedingungen sind die gleichen wie bei der Ni-Bestimmung. Der Titrationsfehler beträgt in allen Fällen 0—1%. Tartrat und $Na_5P_3O_{10}$ beeinflussen die Bestimmungen nicht. Große Alkoholzusätze (50%) verlängern die Titrationsdauer und erhöhen die Fehler. — Nach M. Bobtelsky und Y. Welwart[4] lassen sich nach dem beschriebenen Verfahren Nickelmengen von weniger als 1 mg neben dem 100fachen Überschuß von Al, Fe, Cr, Pb, Cd, Cu, Co, Mn, Zn und Mg auf 3% genau bestimmen, wenn man Citrat-, Tartrat-, Acetat- oder Triphosphatlösungen zusetzt. Man titriert 20 ml der Untersuchungslösung mit 0,01 m Dimethylglyoximlösung wie oben tropfenweise unter starkem Rühren, muß aber nach jeder Zugabe Konstanz des Galvanometerausschlags abwarten, was bis zu 1 min dauern kann. Bei Verwendung der Citratlösung (bei Al, Fe, Pb, Cd, Co, Zn und Mg) gibt man zu 15 ml Analysenlösung 2 ml 1,0 m Natriumcitratlösung + 2 ml 2 m Ammoniak + 1 ml 2 m Ammoniumnitratlösung. Die Verwendung der Tartratlösung erfogt bei Al, Fe, Pb, Cd, Co, Mn, Zn; hier gibt man zu 15 ml Analysenlösung 2 ml 1,0 m Natriumkaliumtartratlösung + 2 ml 2 m Ammoniak + 1 ml 2 m Ammoniumnitratlösung. Für die Nickelbestimmung bei Gegenwart von Al, Ce, Cd, Mn, Zn und Mg kann man eine 4 m Natriumacetatlösung (1 ml auf 20 ml Untersuchungslösung) verwenden. Schließlich ist auch die Anwendung einer 0,25 m $Na_5P_3O_{10}$-Lösung (8 ml auf 12 ml Untersuchungslösung) bei Gegenwart von Al, Fe, Cd, Cu, Co, Mn, Zn und Mg möglich.

[1] Bobtelsky, M., u. I. Bar-Gadda, Bull. Soc. chim. France **1953**, 276, 382, 687.
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 163—167 (1953). Univ. Jerusalem (Israel).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 281—286 (1953).
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 374—383 (1953).

M. Bobtelsky und I. Bar-Gadda[1] führten Titrationen von *Eisen-, Chrom-* und *Aluminiumsalzen* mit alkoholischer *Kaliumphthalatlösung* aus. Die Titration von Eisen(III)-lösung erfolgt sehr glatt und führt zu einem scharfen Endpunkt, wenn 3 Phthalat auf 2 Fe^{III} verbraucht worden sind. Bei der umgekehrten Titration von Phthalat mit Eisen(III)-lösung ergibt sich das Maximum der optischen Dichte bei dem Verhältnis 1 Phthalat : 1 Fe^{III}. Die Titration verläuft hier sehr langsam. Bei der Titration von Aluminium bildet sich unlösliches $K_3Al(Phthalat)_3$. Die Chromtitrationen werden unter Verwendung eines Grünfilters ausgeführt. Auch hier tritt das Maximum der optischen Dichte bei der Ausfällung von $K_3Cr(Phthalat)_3$ auf.
K. Brodersen.

Ausführung[2]: *Eisen.* Zur alkoholischen Lösung, mit 2—10 mg Fe in 10 ml, gibt man unter lebhaftem Rühren eine 0,1—0,05 m Lösung von K-Phthalat in 50%igem Alkohol. Aus der zunächst klaren Lösung beginnt sich etwa beim Molverhältnis Fe : Phthalat = 1 : 1 ein Niederschlag auszuscheiden. Das Maximum der optischen Dichte wird erreicht, wenn die Verbindung $Fe_2^{III}Phth_3$ vorliegt. Man mißt mit Rotfilter. Die Resultate sind auf 1—3% genau. — Bei Lösungen von *Aluminium* und ebenso von *Chrom* scheidet sich plötzlich ein Niederschlag aus, wenn das Molverhältnis Al bzw. Cr : Phthalat = 1 : 2 ist. — *Eisen und Aluminium nebeneinander:* Das molare Verhältnis Fe : Al in der Lösung sollte 1 : 1 bis 3 sein, gegebenenfalls wird es mit einer Eisen- oder Aluminiumsalzlösung bekannten Gehalts eingestellt. Die Konzentration an Fe^{III} soll etwa 0,01—0,02 m sein. Eine erste maximale Extinktion wird erreicht, wenn das molare Verhältnis Fe : Phthalat 1 : 2 ist. Bei weiterer Zugabe von Phthalat tritt zunächst keine Änderung ein, es bildet sich in der Lösung die Verbindung $[Al_2Phth_3]$. Die Extinktion steigt aber wieder stark an, wenn die Verbindung auszufallen beginnt, und erreicht bei quantitativer Fällung das zweite Maximum. Aus der Differenz der beiden Knickpunkte der Kurve kann der Al-Gehalt berechnet werden [= Al_2Phth_3]. — In Mischungen von *Eisen, Aluminium* und *Chrom* kann nach dieser Methode neben dem Eisen nur die Summe von Al und Cr bestimmt werden (als $Me_2^{III} \cdot Phth_2$) und ebenso kann in Mischungen aus *Aluminium und Chrom* nur die Summe der beiden Metalle ermittelt werden[3].

M. Bobtelsky und Y. Welwart[4] untersuchen die Brauchbarkeit der *Fällung von Aluminiumsalzlösungen mit Oxin* für die heterometrische Mikrotitration des Aluminiums. Bei der Titration von $AlCl_3$-Lösung mit Oxin tritt maximale Extinktion auf, wenn der Niederschlag die Zusammensetzung $Al\,Ox_3$ hat. Weitere Unstetigkeiten werden bei der umgekehrten Titration von Oxin mit $AlCl_3$-Lösung bei den Molverhältnissen Al : Ox = 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 6 beobachtet. — *Ausführung.* Die Lösung mit etwa 0,5 mg Al in 20 ml wird entweder mit Acetat auf p_H 5,5—6 eingestellt und mit einer 0,05 m alkoholischen Oxinlösung titriert, oder nach Zugabe von 1—2 ml 5 m Natriumacetatlösung mit einer 0,02—0,05 m Oxinlösung in 0,1—0,25 m Essigsäure titriert. Der Endpunkt (erstes Maximum der Extinktion) entspricht dem Verbrauch von 3 Oxin für 1 Al. — Die Dauer der Analyse beträgt 5—15 min, der Fehler bis zu ± 0,5 μg/ml.
G. Denk.

Die Fällung als Oxinat eignet sich nach M. Bobtelsky und Y. Welwart[5] auch zur *heterometrischen Mikrobestimmung von Magnesium* allein und in Gegenwart

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 446—454 (1953).

[2] Bobtelsky, M., u. I. Bar-Gadda, Anal. chim. Acta (Amsterd.) **9**, 525—528 (1953).

[3] Über die heterometrische Titration von Calcium mit Kaliumphthalat vgl. diese Z. **142**, 377 (1954). In dem Referat ist irrtümlich von Durchlässigkeit statt von optischer Dichte die Rede.

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 151—155 (1954).

[5] Anal. chin. Acta (Amsterdam) **10**, 156—160 (1954).

überschüssiger Mengen *Al*, *Zn*, *Cd*, *Mn*, oder *Ca*. Liegen die Fremd-Ionen nicht vor, so fügt man zu 15 ml der Magnesiumsalzlösung mit etwa 1 mg oder mehr Magnesium 1 ml 1 m Ammoniumnitratlösung und 5 ml 4 m Ammoniak und titriert mit 0,01 m bis 0,003 m Oxinlösung in 50 Vol%igem Alkohol. Die photometrischen Messungen erfolgen mit Orangefilter. Zur Beseitigung des störenden Einflusses der vorerwähnten Kationen versetzt man 15 ml der etwa 1 mg Magnesium entsprechenden Salzlösung mit 1 g Trinatriumcitrat, 1 ml 0,1 m Ammoniumnitratlösung und 5 ml 5 m Ammoniak. Man titriert wie oben angegeben. Das Verfahren gibt theoretische Werte. Es hat aber den Nachteil, daß die Fällung langsam erfolgt, die Titration also etwa dreimal so lange dauert (30—40 min) als bei anderen heterometrischen Titrationen. Die anderen Kationen können bei niedrigerem p_H-Wert in Abwesenheit eines Komplexbinders mit der gleichen Oxinlösung heterometrisch titriert werden. H. Freytag.

Die heterometrische Mikrotitration von Kupfer mit Oxin gibt nach M. Bobtelsky und Y. Welwart[1] für Kupfermengen von einigen Zehntelmilligramm eine Genauigkeit von ± 1%. Man versetzt 15 ml der Untersuchungslösung mit 2—4 ml Alkohol und 2 ml 1 m Natriumacetatlösung, rührt stark und titriert unter Verwendung eines Orangefilters mit einer 0,01—0,02 m Oxinlösung in 50%igem Alkohol. Die Ausflußspitze der Mikrobürette taucht in die zu titrierende Lösung. Eine Bestimmung erfordert 15 min Zeit.

Nach M. Bobtelsky und Y. Welwart[2] kann 1 mg *Kupfer in Legierungen* nach der vorstehenden Methode noch mit einer Genauigkeit von ± 1% bestimmt werden, wenn die Legierung 95% Mg oder Al, 98% Zn, Mn, Co, Ni, Cd oder Cr, oder 99,8% Pb enthält. Zu einer Bestimmung werden 10—20 min benötigt. Liegen Mg, Mn, Co, Ni, Al oder Cr als Fremdmetalle vor, gibt man zu 18 ml Lösung, die etwa 1 mg des zu bestimmenden Cu enthalten, 2 ml 1 m Natriumcitratlösung und titriert mit 0,01 bis 0,02 m Oxinlösung in 50%igem Alkohol. Enthält die Lösung Al, Mn, Cd oder Pb, so gibt man zu 16 ml der Untersuchungslösung 2 ml 1 m Kaliumtartratlösung und 2 ml 1 m Ammoniak und titriert wie oben. K. Brodersen.

M. Bobtelsky und L. Bihler[3] beschreiben die heterometrische Titration von *Zink mit Chinaldinsäure*. Bei Anwendung von 0,001—0,005 m Zinksalzlösungen (1—5 mg Zn in 10 ml) und Titration mit 0,02 m Natriumchinaldatlösung bei Raumtemperatur in neutraler Lösung sind die Resultate auf 1% genau oder genauer. Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} können zu mehr als 95%, Cd^{2-} kann zu etwa 85% in der Zinklösung zugegen sein ohne zu stören. In Gegenwart der letzten 4 Metalle setzt man der zu titrierenden Lösung 2 ml m Natriumtartratlösung zu. In Gegenwart von Ni oder Co ist die Methode nur beschränkt anwendbar.

A. Kurtenacker.

Indicatoren. I. L. Teodorović[4] berichtet über die *Bestimmung des Indicatorfehlers* nach I. M. Korenman. Bei dieser Bestimmung des Indicatorfehlers werden 2 Volumina titrierter Lösung abgemessen, wobei das eine 2 oder n mal größer als das andere sein muß. Beim Arbeiten mit trockenen Analysensubstanzen nimmt man 2 Einwaagen m_1 und m_2, wobei m_2 etwa gleich 2 m_1 sein soll. Man löst in bestimmten Mengen Wasser und gibt gleiche Mengen Indicator zu. Zuerst wird m_2 titriert. Danach wird zur zweiten Probe so viel Wasser zugegeben, daß am Schluß der Titration die

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 459—463 (1954).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 464—469 (1954).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 260—264 (1954).
[4] Ž. anal. Chim. 8, 184 (1953) [Russisch]. Med. Inst. Molotov, Taschkent (UdSSR).

Volumina in beiden Gefäßen annähernd gleich sind. Wenn a die Menge Substanz in mg-Äquivalenten in m_1, Δa und Δ der Indicatorfehler in mg-Äquivalenten und ml, $b = \frac{m_2}{m_1}$, v_1 und v_2 die Volumina Maßflüssigkeit von der Normalität N_x sind, die zur Titration von m_1 und m_2 verbraucht wurden, so ist $a + \Delta a = v_1 \cdot N_x$ und $b \cdot a + \Delta a = v_2 \cdot N_x$. Daraus errechnet sich $\Delta = \frac{b \cdot v_1 - v_2}{b - 1}$ ml. A. Trofimov.

Über die Eignung von Naphthidin, 3,3'-Dimethylnaphthidin und ihren Sulfosäuren als Redoxindicatoren stellten R. Belcher, A. J. Nutten und W. J. Stephen[1] Untersuchungen an. Die Diamine der Dinaphthylreihe (Naphthidin und Naphthidinsulfosäure) sind ungeeignet, da sie zu leicht irreversibel in Produkte ohne Indicatoreigenschaften übergehen. 3,3'-Dimethylnaphthidin und seine Disulfosäure geben beständigere Oxydationsprodukte. Die Verf. bestimmten die Oxydationspotentiale der Verbindungen im Vergleich mit denjenigen der molaren Fe^{3+}/Fe^{2+}- und $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$-Systeme bei wechselnden Säurekonzentrationen. Es wurde der erste Farbwechsel des Indicators beobachtet und das zugehörige Potential notiert. Durch mehrfachen Farbwechsel (Rücktitration) konnten die erhaltenen Werte eingeengt werden. In m Schwefelsäure ergaben sich so für Naphthidin, seine Sulfosäure, 3,3'-Dimethylnaphthidin und dessen Disulfosäure die Werte 0,800, 0,840, 0,706 und 0,800 V. A. Schleicher.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Für die Bestimmung von Kalium benutzen R. E. Press und K. A. Murray[2] *Diliturs*äure. Der Überschuß an Diliturs*ä*ure wird mit einer gemessenen Menge Kupfersulfat gefällt und dessen Überschuß wird jodometrisch zurücktitriert. Die unlöslichen Salze der Diliturs*ä*ure sind einbasisch. *Ausführung.* 5 ml der 10—35 mg Kalium enthaltenden Lösung werden zu 20 ml Diliturs*ä*urelösung gegeben. (Diliturs*ä*ure wird aus Wasser umkristallisiert, in Wasser zu einer ~ 0,05 n Lösung gelöst, deren Gehalt durch Titration mit Natronlauge genau festgestellt wird). Nach einiger Zeit filtriert man in einen Glasfiltertiegel Nr. 4 und wäscht mit 10 ml gesättigter Kaliumdilituratlösung. Zum Filtrat gibt man 2 ml 1 n Kupfersulfatlösung unter Rühren, filtriert nach 2,5—3 Std in einen Glasfiltertiegel Nr. 4 und wäscht mit 10 ml Wasser. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert, der Niederschlag von Kupferhydroxyd durch wenig Essigsäure wieder gelöst und das Kupfer wie üblich jodometrisch titriert. Es ist wichtig, daß der p_H-Wert für die Titration des Kupfers genau eingehalten wird, da in stark sauren Lösungen die Diliturs*ä*ure, die noch in kleinen Mengen in der Lösung gemäß der Löslichkeit des Kupferdiliturats vorliegt, auch Jod frei macht. Parallel mit dieser Bestimmung wird eine Blindprobe mit destilliertem Wasser durchgeführt. Die Differenz zwischen dem Verbrauch an Thiosulfat ist der halben Menge an vorgelegtem Kalium äquivalent. Die Bestimmung ergibt richtige (auf 1 mg übereinstimmende) Werte, wenn mindestens 2 mg Na/5 ml Probelösung vorhanden sind (notfalls wird Natrium zugesetzt). Lithium stört nicht, wohl aber stören Ammonium, Rubidium und Caesium. Anionen, die die jodometrische Cu-Bestimmung nicht stören, können zugegen sein.

Barbara Grüttner.

[1] J. chem. Soc. (London) **1952**, 3857—3861. Univ. Egbaston, Birmingham (England).

[2] J. South African chem. Inst., N. S. **6**, 17—21 (1953). Dep. of Chemistry and Chem. Engineering, Univ. of Witwatersrand, Johannesburg (Südafrika).

Eine Schnelltitrationsmethode für Mikrogrammengen Kalium und Natrium geben H. Flaschka und A. M. Amin[1] an. Man bestimmt die Summe Kalium und Natrium durch Titration der aus den Sulfaten durch Ionenaustausch gebildeten äquivalenten Menge Schwefelsäure mit 0,01 n Natronlauge und Methylrot-Methylenblau-Mischindicator. In einem zweiten aliquoten Teil der Lösung fällt man das Kalium mit Kalignost (Natriumtetraphenyloborat) nach einer früher beschriebenen Methode[2] und bestimmt nach dem Verglühen des Niederschlages zu KBO_2 das Kalium acidimetrisch. Der Natriumgehalt ergibt sich aus der Differenz der beiden Titrationsergebnisse mit der Genauigkeit ± 1%. — Für Alkalimengen unter 1 mg verglüht man die Sulfate mit Borsäure zu Metaboraten und bestimmt die Summe Kalium und Natrium acidimetrisch, den Kaliumgehalt bestimmt man wie oben nach Fällung mit Kalignost. — *Ausführung.* Man trennt wie üblich die Alkalien ab, raucht die Ammoniumsalze weg und glüht zu Sulfaten. Den Rückstand bringt man auf 10 bzw. 20 ml im Meßkolben in Lösung, gibt einen aliquoten Teil auf eine Ionenaustauschersäule, eluiert mit 50 bzw. 100 ml Wasser, kocht kurz auf und titriert sofort mit 0,01 n Natronlauge und Mischindicator auf Graufärbung das Gesamtalkali. — Einen zweiten aliquoten Teil der Lösung bringt man mit Essigsäure auf p_H 4, gibt 2—3 mg Ammoniumchlorid zu, erhitzt auf 70° C und fällt mit ein- bis zweifachem Überschuß 3%iger Kalignostlösung Kalium und das zugesetzte Ammonium aus. (Für 3 mg K^+ und 3 mg NH_4^+ genügt 1 ml 3%iger Lösung.) Nach dem Abkühlen filtriert man (Porzellantiegel B 2), wäscht zweimal mit 0,5 ml Wasser, dann mit gesättigter Kaliumtetraphenyloboratlösung und nochmals mit 2—3 Tropfen Wasser. Der Niederschlag wird in 0,5—1 ml Aceton im Filtertiegel gelöst, die Lösung quantitativ in einen Platintiegel gebracht, darin eingedampft, 1 min lang geglüht und nach dem Abkühlen das entstandene KBO_2 in einem abgemessenen Volumen 0,01 n Salzsäure gelöst. Die Lösung wird nach kurzem Aufkochen sofort mit 0,01 n Natronlauge und Mischindicator wie oben titriert. Es ergibt sich der Kaliumgehalt. — *Für Alkalimengen unter 1 mg* löst man die Alkalisulfate nach dem Glühen im Platintiegel in einigen Tropfen Wasser, gibt 100—120 mg Borsäure zu, erhitzt vorsichtig bis zum Aufhören der Blasenbildung, glüht 5 min und löst nach dem Abkühlen den Rückstand in einem abgemessenen Volumen 0,01 n Salzsäure unter Erwärmen. Nach kurzem Aufkochen titriert man mit 0,01 n Natronlauge das Gesamtalkali. Die austitrierte Lösung wird mit Essigsäure auf p_H 4 gebracht, 2—3 mg Ammoniumchlorid werden zugefügt und wie oben weiter verfahren. — *Ionenaustauschersäule.* Die für diese Bestimmung zu verwendende Säule besteht aus einem 80 mm langen Glasrohr von 5 mm innerem Durchmesser, welches am oberen Ende sich auf 40 mm Länge auf 12 mm inneren Durchmesser erweitert. Man füllt das 80 mm lange engere Stück des Rohres mit regeneriertem Harzaustauscher (Wofatit KS oder Lewatite und ähnliche). An unteren Ende der Säule befindet sich etwas Glaswolle. Den Auslauf der Säule bildet eine nach oben gebogene s-förmige Capillare mit Hahn, welche immer mit Flüssigkeit gefüllt ist. Man stellt die Tropfgeschwindigkeit wie üblich auf 2—3 Tropfen/sec ein. Bei größeren Alkalimengen ist darauf zu achten, daß die Kapazität des Austauschers (etwa 0,9 mval/g) nicht überschritten wird.

K. Brodersen.

Die Trennung von Lithium, Natrium und Kalium in Form der Sulfate und Citrate durch die Papierchromatographie beschreibt D. P. Burma[3]. Die absteigende, eindimensionale Chromatographie wird in einem Glaszylinder durchgeführt, in dem sich 15—20 ml Lösungsmittel befinden und der mit einem doppelt durchbohrten

[1] Chemist-Analyst **42**, 78—80 (1953). Univ. Graz (Österreich).

[2] Flaschka, H., A. Holasek und A. M. Amin: Diese Z. **138**, 161 (1953).

[3] Anal. chim. acta (Amsterdam) **9**, 513—517 (1953). Bose Res. Inst., Calcutta.

Kork verschlossen ist. Durch die eine Bohrung führt ein Glasstab, der den Chromatographietrog trägt, die andere ist verschlossen, durch sie wird nach etwa 24 Std der Entwickler gegeben. Die Sulfate werden mit einer Bariumchloridlösung (100 mg in 50 ml 70%igem Alkohol) besprüht, dann an der Luft getrocknet und anschließend mit einer Lösung von Natriumrhodizonat (10 mg in 20 ml 50%igem Alkohol) besprüht. Die Sulfatflecke erscheinen dann gelb auf rotem Untergrund. — Die Citratflecke werden durch Besprühen mit einer Lösung von Bromphenolblau (50 mg — 200 mg Citronensäure in 100 ml 70%igem Alkohol) in Form blauer Flecken auf orangegelben Untergrund sichtbar gemacht. Die R_f-Werte für die Lösungsmittel Methanol, Äthanol und Aceton in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Wasser werden mitgeteilt. Für die Sulfate liegen optimale Trenneffekte vor bei den Mischungsverhältnissen Methanol : Wasser = 9 : 1, Äthanol : Wasser = 7 : 3 bis 5 : 5 und Aceton : Wasser = 1 : 1 bis 3 : 2. Bei den Citraten gelingt die Trennung mit Methanol : Wasser bis herab zu 3 : 2 und bei Äthanol : Wasser mit 7 : 3 bis 5 : 5. Mit Aceton dagegen können die Citrate nicht getrennt werden. — Die *Trennung der Alkalimetalle in Form der Chloride* haben S. Chakrabarty und D. P. Burma[1] bereits früher untersucht. Für diese Trennung eignen sich absolutes Methanol, ferner Äthanol-Wasser 9 : 1 bis 7 : 3 und Aceton-Wasser 4 : 1 als Lösungsmittel. G. Denk.

Über die flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium mit Hilfe des Flammenphotometers der Firma Dr. B. Lange berichten K. Kühns und G. Müller[2]. Sie behandeln als Fehlerquellen die Druckschwankungen von Brenngas und Preßluft, die verschiedene Viskosität und Acidität von Eich- und Untersuchungslösungen, die Fehldurchlässigkeit der Filter[3], die Anregungsbeeinflussung sowie die Ermüdung des Photoelementes und machen verschiedene Vorschläge zu deren Behebung. Die Veröffentlichung, welche neben verschiedenen Eichkurven Angaben über die Vorbereitung biologischer Proben für die Analyse sowie die Zusammensetzung geeigneter Eichlösungen enthält, schließt mit der Wiedergabe von Untersuchungsergebnissen. W. Schuhknecht.

Kupfer. *Die Bestimmung von Kupfer* kann nach I. L. Teodorovič und I. K. Leušina[4] durch potentiometrische Titration in ammoniakalischer Lösung mit Kaliumcyanoferrat(II)-lösung an einer Platinindicatorelektrode (0,4 cm^2 großes Pt-Blech) erfolgen, an der sich das Ferri-Ferrocyanidpotential einstellt. Vergleichselektrode ist die gesätt. Kalomelelektrode, die Salzbrücke ist mit gesätt. Kaliumchloridlösung gefüllt. Zu einem bestimmten Volumen von Kupfersulfatlösung wird unter Rühren Ammoniak bis zum Verschwinden der Trübung von Kupferhydroxyd zugegeben. Danach fügt man einige Tropfen 0,5 m $K_3Fe(CN)_6$-Lösung zu und titriert mit 0,2 –0,4 m $K_4Fe(CN)_6$-Lösung. Nach jedem Zusatz der Maßflüssigkeit rührt man noch 1—2 min, läßt nach Ausschalten des Rührers 1—2 min stehen und

[1] Sci. and Cult. (Calcutta) **16**, 485 (1951).

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **294**, 86—92 (1953). Univ. Göttingen.

[3] In der Praxis wird nie die „Fehldurchlässigkeit des Filters", sondern der vom in bestimmter Konzentration angewandten Fremdelement ausgelöste Photostrom gemessen. Da dieser bei festgelegter Geräteempfindlichkeit nicht nur von der Durchlässigkeit des Filters für die Emission des Fremdelementes, sondern auch von der spektralen Empfindlichkeitskurve der Photozelle sowie den Betriebsbedingungen der Flamme abhängt, sollte man — einem Vorschlag des Referenten folgend, — besser von „Querempfindlichkeit" sprechen (Schuhknecht, W.: Optik **10**, 276 (1953)).

[4] Ž. anal. Chim. **8**, 340 -345 (1953) [Russisch]. Mittelasiatische staatl. Univ. Taschkent (UdSSR).

bestimmt dann den Kompensationspunkt. Der relative Fehler beträgt bei Analysen von 0,07—0,15 m Kupfersulfatlösungen ± 0,26%. Ammoniumnitrat stört bis zu einer Konzentration von 0,5 g in 20 ml Lösung nicht. Bei höheren Zusätzen werden erhöhte Werte erhalten, was auf die Löslichkeit des Niederschlages unter dem Einfluß von Ammonium-Ionen zurückzuführen ist. — As^{III} stört, da die Kupferarsenite in alkalischer Lösung beständig sind. Man oxydiert As^{III} zu dem nicht störenden As^{V}, indem man die schwach saure Lösung mit einem H_2O_2-Überschuß auf dem Wasserbad 15—20 min erwärmt. Das unverbrauchte Peroxyd wird nach Neutralisation der Lösung mit Natronlauge in Gegenwart von Tropäolin 00 als Indicator zerstört. Danach gibt man 1,5 ml 25%iges Ammoniak zu, erwärmt erneut 3 min auf dem Wasserbad und titriert nach dem Abkühlen. Zur *Analyse von Parisergrün* wird eine Einwaage von 5,0000 g in 0,5 n Salzsäure in einem 300 ml-Meßkolben gelöst und die Lösung filtriert. In einem aliquoten Teil des Filtrates wird As^{III} oxydiert und Kupfer wie oben bestimmt. Die gefundenen Zahlen zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen der jodometrischen Methode. A. Trofimow.

L. Diviš und J. Škoda[1] vereinfachen ihr früher beschriebenes Verfahren der *colorimetrischen Kupferbestimmung mit 2-Isatinoxymmethyläther*[2]. Während früher für notwendig gehalten wurde, den Reagensüberschuß vor der Farbmessung zu zerstören, ergaben neue Versuche, daß der Reagensüberschuß die Cu-Bestimmung nicht stört. Die Farbmessung wird wie früher mit Grünfilter vom Schwerpunkt 540 mμ durchgeführt. Im Bereich 0 20 μg Cu gilt das Beersche Gesetz. Der p_H-Wert der Lösung ist auf p_H 5—7 einzustellen. Die störenden Einflüsse von Fe und Hg^{II} werden beseitigt, indem man Fe mit Kaliumnatriumtartrat, Hg^{II} mit Kaliumjodid maskiert. Andere Metall-Ionen stören nicht, Auch der Tartrat- und Jodidüberschuß sind ohne Einfluß. Die Cu-Bestimmung gelingt neben der 2000fachen Menge beliebiger Metall-Ionen. — *Ausführung.* Man versetzt 1—2 ml der Probelösung (1—20 μg Cu enthaltend) mit 4 ml 30%iger Seignettesalzlösung (bei Gegenwart von Quecksilber auch mit 1 ml 30%iger KJ-Lösung), fügt 2 ml Reagenslösung (Zusammensetzung vgl.[2]) zu, füllt auf 10 ml auf und schüttelt 2 min lang kräftig mit 5 ml Chloroform. Die Messung der Chloroformschicht erfolgt bei 540 mμ gegen einen Blindansatz. A. Kurtenacker.

Ein Verfahren zur schnellen colorimetrischen Kupferbestimmung in einem Salpetersäure-Überchlorsäureaufschluß von *Pflanzenmaterial* mit Hilfe der von G. Nilsson[3] vorgeschlagenen blauen Cyclohexanoxalyldihydrazon-Kupferkomplexverbindung entwickelten T. R. Williams und R. R. T. Morgan[4]. — 2 g Pflanzenmaterial werden mit Salpetersäure und Überchlorsäure aufgeschlossen. Der klare Aufschluß wird mit 50 ml Wasser, welches 2 ml konz. Salzsäure enthält, versetzt, 15 min gekocht und in einen 100 ml-Meßkolben filtriert. Nach Abkühlung werden 10 ml 10%ige Ammoniumcitratlösung und 1 Tropfen 0,05%ige Neutralrotlösung sowie so viel konz. Ammoniak hinzugegeben, bis die Farbe in gelb umschlägt. Zur Bildung des Kupferkomplexes wird sodann mit 1 ml einer 0,5%igen bis-Cyclohexanoxalyldihydrazonlösung in Wasser-Alkoholgemisch (1 : 1) versetzt. Die Farbe des sich bildenden Kupferkomplexes ist einige Stunden haltbar und kann bei 595 mμ gemessen werden. Al, Co, Mn, Fe, Ni, Ca, Mg, Po_4^{3-}, CrO_4^{2-} stören weder einzeln noch im ganzen. Die Genauigkeit der Methode beträgt rund 1%.

W. Grütz.

[1] Chem. Listy **48**, 539—541 (1954) [Tschechisch]. Hochschule f. Chemie, Prag.

[2] Diviš, L.: Chem. Listy **46**, 660 (1952); L. Diviš und J. Škoda: Chem. Listy **46**, 662 (1952); vgl. diese Z. **140**. 209, 210 (1953).

[3] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 205 (1950).

[4] Chem. and Ind. **1954**, 461. Nation. Agric. Adv. Service, Wye, Kent (England).

Die quantitative Abtrennung des Kupfers als Kupfersulfid von Calcium, Magnesium, Nickel, Kobalt, Zink und Mangan durch Fällung mit Thioharnstoff aus *homogener Lösung* hat Sh. Washizuka[1] untersucht. Man kocht die Lösung, welche außer Thioharnstoff noch Harnstoff und Ammoniumchlorid enthält bei p_H 4 etwa 40 min und kann so 10—100 mg Cu in gut filtrierbarer Form quantitativ abtrennen von etwa 60 mg Nickel, 20 mg Kobalt bzw. Zink, 30 mg Mangan und beträchtlicher Menge Calcium oder Magnesium. — *Ausführung.* Man gibt zu 300 ml der ungefähr 50 mg Kupfer enthaltenden Lösung 2 g Harnstoff, ein oder mehrere ml 10%ige Thioharnstofflösung und stellt auf p_H 4 ein. Nach halbstündigem Kochen kann filtriert werden. Die Auswaage erfolgt nach Glühen als CuO. Bei Anwesenheit der oben bezeichneten Metalle gibt man noch 2 g Ammoniumchlorid zu.

K. Brodersen.

Zur Trennung des Berylliums von Magnesium sowie des Magnesiums von Zink als Phosphate und Bestimmung als Pyrophosphate empfiehlt R. Airoldi[2] folgende Arbeitsweise. — *Beryllium/Magnesiumtrennung*[3]. Etwa 300 ml der zu untersuchenden schwach sauren Lösung (mit 0,015—0,050 g Be und 0,006—0,100 Mg) fügt man 10 g Ammoniumnitrat zu und bringt mit Ammoniak auf ungefähr p_H 6. Nach Zusatz von 10—15 ml 10%iger Diammoniumhydrogenphosphatlösung (2- bis 3mal soviel als theoretisch erforderlich ist) säuert man mit 6 n Salpetersäure auf p_H 4,2—4,4 an und erwärmt auf dem Wasserbad, bis sich ein kristallinischer Niederschlag abscheidet. Man verdünnt mit 150 ml heißem Wasser, versetzt mit 1 ml 2 n Ammoniumacetatlösung, säuert bis p_H 4,5 an und neutralisiert durch tropfenweisen Zusatz von 2,5%igem Ammoniak auf p_H 5,3—5,5, erwärmt nochmals 30 min auf dem Wasserbad, läßt abkühlen, kontrolliert den p_H-Wert und beläßt einige Stunden. Nach erneuter Kontrolle des p_H-Werts filtriert man durch einen Quarzsintertiegel Nr. 4, wascht den Niederschlag des Berylliumammoniumphosphats viermal mit warmer, 1%iger Ammoniumnitratlösung, die mit Ammoniak auf p_H 5,5 eingestellt ist, glüht und wägt aus. Das Filtrat dient mit der Waschflüssigkeit zu der bekannten Magnesiumbestimmung nach Schmitz. Die Ergebnisse der Bestimmungen befriedigen auch, wenn das eine oder andere Salz im Überschuß vorliegt. — *Magnesium/Zinktrennung.* Zu etwa 100—150 ml einer Lösung von 0,010—0,100 Mg und 0,015 bis 0,150 g Zn fügt man 2,5—3 g Ammoniumchlorid, 25 ml Ammoniak (D. 0,88) und rasch 10—20 ml 10%ige Diammoniumhydrogenphosphatlösung (besser ist das Dinatriumsalz). Man rührt und läßt über Nacht stehen. Dann filtriert man durch einen Quarzsintertiegel Nr. 4, wäscht viermal mit je 20ml 2,5%igem Ammoniak und wägt nach dem Glühen aus. Das Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung, fügt 10 ml 2 n Ammoniumacetatlösung zu und neutralisiert tropfenweise mit 6 n Salzsäure bis zum fast völligen Verschwinden der Rotfärbung oder bis zur ersten bleibenden Trübung infolge beginnender Ausfällung von Zinkammoniumphosphat. Man beläßt ein paar Stunden auf dem Wasserbade und senkt dadurch den p_H-Wert auf 6,4—6,9. Nach dem Abkühlen filtriert man durch einen Quarzfiltertiegel Nr. 4, wäscht viermal mit je 20 ml kaltem Wasser und verascht. Auch in diesem Falle sind die Ergebnisse noch sehr gut, wenn das eine oder andere Salz im Überschuß vorliegt.

H. Freytag.

Erdalkalimetalle. *Eine Mikromethode zur Calciumbestimmung,* die gestattet 4 μg Ca auf $\pm$ 10% genau zu bestimmen, beschreiben G. E. Harrison und W. H. A.

---

[1] Bull. chem. Soc. Japan **27**, 76—79 (1954). Hokkaido Gakugei Univ., Asahigawa (Japan).

[2] Ann. Chimica **44**, 127—133 (1954). Univ. Turin (Italien).

[3] Über die Bestimmung von Beryllium vgl. auch R. Airoldi, Ann. Chimica **41**, 478 (1951); **43**, 15 (1953); vgl. diese Z. **137**, 272 (1952/53); **142**, 376 (1954).

Raymond[1]. Man fällt Calciummolybdat aus und colorimetriert anschließend das Molybdän als Rhodanid. Das Beersche Gesetz ist erfüllt, die Farbe ist mehrere Stunden beständig. Diese Bestimmungsmethode übertrifft die bisher bekannten. So versagt die Oxalatfällung schon bei 0,2 mg Ca und weniger. Die Komplexontitration, die mit der neuen Methode übereinstimmende Resultate gibt, versagt ab 50 μg Ca und bei einem Phosphatgehalt von 10%, während die hier angeführte Molybdatmethode von Phosphat nicht gestört wird. Ebenso stören nicht: Fe^{++}, Fe^{+++}, Cu^{++} und Al^{+++} und nicht zu große Mengen Mg^{++} und Zn^{++}. Die Methode ist auch zur Bestimmung von Strontium, Barium und den seltenen Erden geeignet. *Ausführung.* Der bis 30 μg Ca enthaltende aliquote Teil der Untersuchungslösung wird in einem 15 ml Zentrifugenglas mit 1 ml Molybdänreagens versetzt (5%ige Natriummolybdatlösung in 50%igem Alkohol wird filtriert und 75 ml davon werden mit 25 ml Pyridin gemischt). Nach dem Mischen erhitzt man 30 min auf 70° C im Wasserbad, kühlt ab, zentrifugiert 10 min mit 2500 Umdr./min bei 15 cm Radius, entfernt die überstehende Flüssigkeit, wäscht 3 mal mit 50%igem Alkohol und zieht die Flüssigkeit zwischen jeder Waschung ab. In einem 50 ml-Scheidetrichter mischt man 2,5 ml 5%ige Ammoniumrhodanidlösung mit 5 ml Isoamylalkohol. Nun löst man im Zentrifugenglas den Calciummolybdatniederschlag mit 4 ml heißer, frisch bereiteter 0,8%iger $SnCl_2$-Lösung in 4 n Salzsäure (0,5 g Zinn in 4 n HCl lösen, auf 100 ml mit 4 n HCl auffüllen), wäscht mit 4 ml 4 n Salzsäure nach und bringt alles in den Scheidetrichter. Das Zentrifugenglas wird nun nochmals mit Wasser ausgespült, so daß das Gesamtvolumen im Scheidetrichter 20 ml beträgt. Nach dem Durchschütteln entfernt man die untere wäßrige Phase und bringt die gefärbte alkoholische Phase in einen 10 ml-Meßkolben. Die wäßrige Phase wird nochmals mit 3 ml Isoamylalkohol extrahiert. Die vereinigten alkoholischen Phasen werden mit Isoamylalkohol auf 10 ml aufgefüllt und gegen eine Vergleichslösung bekannten Calciumgehalts colorimetriert (Blaufilter: Ilford 602). — Die Methode eignet sich speziell zur *Calciumbestimmung in Blutseren.* K. Brodersen.

Zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Calcium in Gegenwart von Magnesium mit Murexid empfehlen L.-E. Tammelin und S. Mogensen[2] abweichend von H. Ostertag und E. Rinck[3] bei p_H 11 (Einstellung mit Piperidin) zu arbeiten. Überschüssiges Murexid zerfällt bei diesem p_H-Wert alsbald und stört daher nicht. Die Messung der Farbintensität erfolgt bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Ca-Murexidkomplexes (500 mμ). Mg-Murexid stört dabei kaum. Die Methode ist in reinen Calciumlösungen auf 0,15 μg Ca, in Gegenwart von Mg auf 0,5 μg Ca genau bei einer Konzentrationsgrenze von 3 mg Ca/Liter. — *Ausführung.* Man versetzt 10 ml der bis zu 3 mg Ca/l enthaltenden Probelösung mit 0,5 ml gesättigter wäßriger Murexidlösung und mit 2 Tr. Piperidin, mißt bei 500 mμ und wertet an Hand einer Eichkurve aus, die wegen der Unbeständigkeit der Murexidlösung täglich neu aufzunehmen ist. H. Zellner.

A. Rio und M. Todaro[4] gründen *eine komplexometrische Bestimmungsmethode von Calcium in Gegenwart von Strontium* auf die Tatsache, daß ein zweiwertiges Metall-Ion zwei Wasserstoff-Ionen aus Dinatriumäthylendiamintetraacetat (Komplexon III oder Versene) frei setzt, die man mit Alkali titriert. Calcium bildet mit

[1] Analyst (London) **78**, 528—531 (1953). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Didcot, Berks. (England).

[2] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **6**, 988—992 (1952). Res. Inst. Nation. Defence, Sundyberg (Schweden).

[3] C. R. Acad. Sci. **231**, 1304 (1950); **232**, 629 (1951); vgl. diese Z. **135**, 370 (1952); **138**, 129 (1953).

[4] Ann. Chimica **44**, 139—146 (1954). „Cementi Segni", Colleferro (Rom).

Komplexon III einen bedeutend beständigeren Komplex als Strontium; der Ca-Komplex bildet sich bereits bei p_H 4 – 6,5, der Strontiumkomplex erst bei p_H 6,5 bis 8,6. Hält man die Lösung also auf einem p_H-Wert unter 6,5, z. B. auf p_H 5, so kann man das Ende der Versenatreaktion mit Calcium genau feststellen, ohne daß Strontium stört. — *Ausführung.* Man versetzt die zu titrierende Lösung mit 3 Tropfen Mischindicator (1 Vol. 0,02%iger Methylrot- + 2 Vol. 0,02%iger Bromkresolgrünlösung) und stellt mit Salzsäure bzw. Natronlauge genau auf den Farbumschlag Grün-Rot (p_H 5) ein. Hierauf läßt man 1 ml 0,1 m Komplexonlösung zufließen. Infolge des Freiwerdens von Wasserstoff-Ionen tritt Rotfärbung auf. Man neutralisiert genau mit 0,1 n Lauge und versetzt erneut mit kleiner Menge Komplexonlösung, worauf man wieder neutralisiert. Auf diese Weise verfährt man so lange, bis ein Komplexonzusatz keine Rotfärbung mehr verursacht, also alles Calcium komplex gebunden ist. Die Titration ist dann beendet. 1 ml 0,1 n NaOH-Lösung entspricht 2,804 mg CaO. Die erhaltenen Ergebnisse sind sehr genau.

H. Freytag.

Ein Verfahren zur photometrischen Bestimmung des Strontiums im Konzentrationsbereich von 0 – 200 µg Sr ml haben P. J. Lucchesi, S. Z. Lewin und J. E. Vance[1] auf folgender Grundlage entwickelt: Wäßrige Lösungen von Chloranilsäure (2,5-Dichlor-3,6-dioxy-p-chinon) zeigen ein Maximum der Lichtabsorption bei 530 mµ. Das Reagens bildet mit vielen Kationen, darunter auch Strontium, in Wasser schwer lösliche Niederschläge. Die Absorption des klaren Filtrates ist gegenüber der der unveränderten Reagenslösung in definierter Weise vermindert, so daß man aus der Differenz der Extinktionen die Menge der gefällten Ionen ermitteln kann. Wegen der vielfältigen Störungen ist die Methode nur dann anwendbar, wenn außer Strontium keine anderen Kationen in der Analysenlösung vorhanden sind. — Die abgemessene, annähernd neutrale Sr-Lösung (p_H 5—7) wird mit einer definierten Menge wäßriger 0,05%iger Reagenslösung gefällt und die Fällung mit dem Filtrat zusammen mindestens drei, höchstens aber 12 Std gekühlt. Dann wird das Sr-Chloranilat abzentrifugiert und die Extinktion des Filtrates bei 530 mµ mit der des Reagenses verglichen, welches vorher im gleichen Maße wie die Analysenprobe mit Wasser verdünnt, gekühlt und zentrifugiert wurde. Das Sr-Chloranilat darf nicht abfiltriert werden, weil durch Adsorption am Filter Fehler von 10% auftreten können. Stark saure Lösungen werden vor der Fällung des Strontiums über einen stark basischen Anionenaustauscher — Amberlite IRA 410 — neutralisiert. Die Verf. benutzten zur Messung ein Beckman-Spektralphotometer, Modell DU. Die angegebenen Analysenfehler liegen zwischen + 2% und — 7%. H. Specker.

Nach E. R. Caley und C. E. Moore[2] eignet sich *für die Bestimmung von Barium Äthylmethylpikrat als Reagens.* Seine Herstellung durch Nitrierung von 1,3,5-Äthylmethylphenol wird beschrieben. Bariumsalze geben mit dem Reagens einen in Wasser schwer löslichen (Löslichkeit bei 25° C 0,12 g/100 ml), in überschüssiger Reagenslösung praktisch unlöslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° C die Zusammensetzung Ba $(C_9H_{11}N_3O_7)_2 \cdot H_2O$ besitzt und bei 150° C wasserfrei wird. Die *gravimetrische Bestimmung* gibt für Barium neben der äquivalenten Menge Ca bei einfacher Fällung, neben der äquivalenten Menge Sr bei doppelter Fällung zufriedenstellende Resultate. — Bariummengen bis hinauf zu 15 mg können *spektrophotometrisch* bestimmt werden, indem man die Extinktion der wäßrigen Lösung des Salzes bei 390 mµ (Absorptionsmaximum) mißt. Es besteht Proportionalität zwischen der Lichtabsorption der Lösung und der Konzen-

[1] Analyt. Chemistry **26**, 521—523 (1954). Univ. New York.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 939—940 (1954). Univ. Columbus, Ohio, u. Chicago, Ill. (USA).

tration des Salzes. — *Ausführung.* Man versetzt die neutrale Ba-Salzlösung, die ungefähr 2 mg Ba/ml enthalten soll, mit 15 ml der gesättigten wäßrigen Natriumäthylmethylpikratlösung, läßt ½ Std bei Raumtemperatur stehen, entfernt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit mit einem Filterstäbchen und wäscht mit Äthyläther (u. U. mit Bariumäthylmethylpikrat gesättigt) bis zur Farblosigkeit der Waschlösung. Dann löst man den Niederschlag in etwa 50 ml warmem Wasser, füllt auf 100 ml auf und photometriert bei 390 mμ. — Das Verfahren kann auch zur *indirekten Sulfatbestimmung* dienen, ferner wahrscheinlich auch zur *Bestimmung von Pb*, Ce^{III}, La^{III}, die ebenfalls schwerlösliche Salze mit dem Reagens bilden.
A. Kurtenacker.

Nach R. Sijderius[1] kann *Barium direkt mit Komplexonlösung* unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator titriert werden, wenn man eine genügende Menge Magnesiumkomplexonat zusetzt und mit Pufferlösung auf p_H 10,0 bringt. Die Farbänderung im Endpunkt ist dann scharf, die Resultate sind auf 0,5% (bei kleinen Ba-Mengen auf 2%) genau. Die Pufferlösung bereitet man, indem man eine Lösung von 10 g Dikaliummagnesiumäthylendiamintetraacetat in 200 ml Wasser mit einer Lösung von 70 g Ammoniumchlorid in 1800 ml 25%igem Ammoniak vermischt. — *Ausführung.* 100 ml der neutralen Bariumchloridlösung werden mit 1 ml 2 n Salzsäure, 4 ml obiger Pufferlösung und 7 Tropfen Indicatorlösung versetzt. Die Indicatorlösung enthält 0,5 g Eriochromschwarz T und 4,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 100 ml 95%igem Alkohol. Man titriert mit eingestellter Komplexonlösung auf reinblaue Färbung. K. Brodersen.

Für die spektralanalytische Bestimmung kleiner Bariummengen in Gegenwart anderer Elemente wenden. F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und E. Fernández-Caldas[2, 3] eine Vorkonzentrierung durch gemeinsame Fällung mit größeren Mengen Blei in Form von Sulfat oder Chromat an. Bei Ba-Gehalten von 0,00—0,05 mg/100 ml werden 50 mg Pb, bei Ba-Gehalten von 10,0—0,3 mg 100 ml werden 500 mg Pb zugefügt, worauf man mit 8 n Schwefelsäure oder nach Einstellen auf p_H 4—5 als Chromat fällt. Die Spektralanalyse wird nach F. Burriel-Martí und P. Perez[4] durchgeführt. Bei der Bestimmung der Sulfate werden die Ba-Linien 4934 und 4130 verwendet. Die Eichkurven ergeben eine Fehlergrenze um 5%. Da die Kupferträgerelektrode (wohl durch Sulfat-Ionen) korrodiert wurde, wurde die Probe in CuO gelöst. Die Korrosionserscheinung wurde dadurch ausgeschaltet, jedoch eine Fehlergrenze von 6% auf Grund der geringeren Ba-Gehalte erhalten. Zur Chromatbestimmung wird die Ba-Linie 4934 verwandt. Sie ist stärker als bei der Sulfatbestimmung. Die Fehlergrenze liegt um 7%. Irmgard Schweitzer.

Die Morphologie von Bariumsulfatniederschlägen wurde von E. Schulek, E. Pungor und F. Guba[5] *elektronenmikroskopisch* untersucht. Es ergab sich, daß die in Gegenwart von Ammoniumchlorid nach L. W. Winkler[6] gefällten Nieder-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 517—519 (1954). Wasserwerke, Rotterdam.

[2] An. Real. Soc. españ. Física Quím. Ser. B, **47**, 429—438 (1951). Fac. Ciencias Madrid (Secciòn de Espectroanàlisis) u. Inst. de Edafologìa C. S. I. C.

[3] Vgl. auch F. Burriel-Martí und J. Ramírez-Muñoz, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 495 (1951); vgl. diese Z. **136**, 201 (1952).

[4] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B., **45**, 1935 (1949).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 506—512 (1954). Univ. Budapest u. Akad. Wissensch. Budapest (Ungarn).

[6] Winkler, L. W.: Ausgewählte Untersuchungsmethoden für das chemische Laboratorium, S. 93 (Bd. 29 der Sammlung Die chemische Analyse). Stuttgart: Verl. Ferd. Enke 1931.

schläge mehr oder weniger regelmäßige quadratische Formen mit geradlinigen Kanten besitzen, während die in Abwesenheit von NH_4Cl erhaltenen Niederschläge kreuzförmige Formen aufweisen, deren Ränder mit Spitzen besetzt sind. Wegen Brüchigkeit der Spitzen sind solche Niederschläge schwer zu filtrieren. Die Fällung nach WINKLER ist deshalb als besonders günstig zu betrachten. H. KURTENACKER.

P. R. WILKINSON, J. A. GIBSON jr. und A. J. W. HEADLEE[1] untersuchten die *gravimetrische Trennung und Bestimmung von Barium, Strontium und Calcium spektrochemisch*. Zur *Abtrennung des Calciums* wird die salpetersaure Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit konz. Salpetersäure extrahiert. Aus dem Filtrat wird nach dem Vertreiben der Salpetersäure das Calcium mit Ammoniumoxalatlösung gefällt und als Oxyd gewogen. — Durch Fällung mit $(NH_4)_2Cr_2O_7$-Lösung aus ammoniumacetatgepufferter Lösung wird *Barium von Strontium getrennt*. Aus dem ammoniakalischen Filtrat wird schließlich Strontium als Carbonat gefällt und nach dem Auflösen in Salzsäure unter Zusatz von Alkohol als Sulfat ausgeschieden. Teilweise wurde es auch direkt aus dem Filtrat des Bariumchromats als Sulfat niedergeschlagen. Dazu wurde das Filtrat unter Zusatz von Salpetersäure eingeengt, die 10fache Menge 6 n Schwefelsäure und ebensoviel Alkohol zugegeben. Die spektrochemische Untersuchung aller Niederschläge und Lösungen zeigte, daß die Trennung und Bestimmung des Bariums als Chromat gute Werte liefert, was allerdings zum Teil auf Fehlerkompensation beruht. Die Trennung des Calciums mit konz. Salpetersäure ist zwar nicht vollständig, doch wird der Verlust dadurch ausgeglichen, daß etwa ebensoviel Ba und Sr von Salpetersäure gelöst und als Oxalat mitgefällt werden. Die *Fällung des Strontiums* aus der ammoniakalischen Chromatlösung als Carbonat ist unvollständig und liefert schlechte Werte. Dagegen gibt die direkte Fällung aus dieser Lösung mit Schwefelsäure und Alkohol gute Übereinstimmung. Der Niederschlag enthält weniger als 0,5% Chrom. G. DENK.

Die Radiumbestimmung durch Zählung von α-Teilchen wird durch die Anwesenheit α-strahlender Zerfallsprodukte des Radiums (Rn, RaA, RaC, RaC', Po) erschwert. H. W. KIRBY[2] beschreibt eine Methode, bei der die Auszählung der α-Aktivität nach vorhergegangener Abtrennung der Zerfallsprodukte erfolgt. — *Arbeitsvorschrift*. Der Hals eines kleinen Glastrichters wird zu einer Öffnung von etwa 2 mm ⌀ ausgezogen, ein kleiner Glaswollepfropfen eingesetzt und etwa 0,2 g im H_2-Strom reduziertes Cu-Pulver so eingefüllt, daß es eine Säule von 5 mm Höhe und 3—4 mm ⌀ bildet. Bei gefülltem Trichterhals soll die Ausflußgeschwindigkeit etwa 1 Tropfen je Sekunde betragen. Das Kupfer wird bis zum Blankwerden mit verdünnter Salzsäure (1 : 5) gewaschen, dann nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther nachgewaschen und im Luftstrom getrocknet. Man gibt nun die Lösung des zu analysierenden Ra-Salzes in verdünnter Salzsäure so auf, daß keine Luftblasen mit eingeschlossen werden, verwirft die ersten 2—3 Tropfen der auslaufenden Lösung und sammelt den Rest in einem kleinen Kölbchen mit engem Hals, der dann fest verschlossen wird. Innerhalb von 3 Tagen nach der Cu-Reduktion wird ein aliquoter Teil der Po-freien Lösung (bis zu 0,1 ml, mit einem Gehalt von $5 \cdot 10^{-3}$ bis 0,2 μg Ra) auf einem runden Glasträger in möglichst dünner Schicht eingedampft (Verhütung von Selbstabsorption). Das Präparat wird unter einer Infrarotlampe getrocknet, der Zeitpunkt des Beginns der Trocknung (Zeit Null) wird vermerkt. Das getrocknete Präparat wird in einer verschlossenen Dose aufbewahrt und nur zur Messung herausgenommen. Gezählt wird in einer Ionisationskammer mit

[1] Analyt. Chemistry **26**, 767—769 (1954). Univ. und Geolog. Survey Morgantown, W. Va. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1238—1241 (1953). Mound Lab., Miamisburg, Ohio (USA).

parallelen Platten etwa 4 Std und 24 Std nach der Zeit Null. Aus der prozentuellen Zunahme der Impulszahl zwischen den beiden Zählungen wird ein Korrekturfaktor ermittelt, der, auf die erste Zählung angewandt, die Ra-Menge zu berechnen gestattet. Der Korrekturfaktor selbst ergibt sich entweder empirisch durch Messung eines bekannten Standards, oder rechnerisch aus der Ra-Zerfallsgleichgewichtsreihe und wird zweckmäßig als Funktion des prozentuellen Impulszahlzuwachses graphisch dargestellt. Die Methode wurde an einem 100 ± 0,7 μg-Ra-Standard erprobt. Als Mittelwert von 55 Messungen wurden 99,7 ± 0,6 μg Ra gefunden.

F. Weigel.

Zink. *Für den Nachweis des Zinks* empfehlen F. E. Brown und J. S. Proctor[1] die *Fällung als Quecksilberrhodanid in Gegenwart von Kobalt*. Der Zinknachweis kann in der Lösung der Ammoniumsulfidgruppe nach Abtrennung des Kobalt- und Nickelsulfids mit verdünnter Salzsäure erfolgen, eine Rotfärbung durch möglicherweise entstehendes Eisenrhodanid wird durch Phosphorsäurezusatz verhindert. Die Anwesenheit kleiner Mengen von Nickel verhindert die Ausfällung von blauem Kobaltquecksilberrhodanid, die manchmal eintritt, auch wenn kein Zink zugegen ist. Bei Gegenwart von Zink verhindern nur große Mengen Nickel die Fällung. Auf diesen Verhältnissen basiert die empfohlene *Vorschrift*. Man mischt 1 Tropfen der Probelösung in der Vertiefung einer Tüpfelplatte mit 1 Tropfen Hilfslösung, welche 0,0025 m an Co^{++}, 0,001 m an Ni^{++}, 0,5 n an HCl und 0,7 m an H_3PO_4 ist. Dann fügt man 1 Tropfen 0,277 m Ammoniumquecksilberrhodanidlösung hinzu und rührt kräftig. Ein blauer Niederschlag erscheint innerhalb von 2 min, wenn wenigstens 0,2 Millimol Zn^{++} in 1 Liter Probelösung vorhanden war. Eine u. U. auftretende geringe Menge von schwarzem Niederschlag, der sich nicht durch die ganze Lösung ausbreitet, wird nicht berücksichtigt. Die jeweiligen Verhältnisse bei Anwesenheit wechselnder Mengen Co^{++}, Ni^{++} und Zn^{++} sind in der Arbeit ausführlich dargestellt.

Barbara Grüttner.

O. Svoboda und W. Prodinger[2] berichten über *ein photometrisches Verfahren zur Zinkbestimmung*. Sie benutzen dazu das *Indo-oxin*, Chinolinchinon-(5,8)-[8-oxychinolyl-5-imid]-(5), welches mit vielen Metallen, so auch mit Zink, in empfindlicher Reaktion schwer lösliche Innerkomplexe bildet. Diese scheiden sich aber erst nach Stunden aus der kalten Lösung aus, so daß man den Metallgehalt nach dem Reagenszusatz photometrisch ermitteln kann. Die Verf. untersuchten mit einem Lange-Universalcolorimeter und Rotfilter RG 2 (700—2000 mμ) den Konzentrationsbereich von 0,1—100 μg Zn/ml. Das Verfahren bietet gewisse Schwierigkeiten, weil die Eigenfarbe des Reagenses vom p_H-Wert, die Menge des gebildeten Komplexes vom p_H-Wert, von der zugesetzten Reagensmenge und von der Zeit abhängen. Darüber hinaus ergeben hohe Zn-Konzentrationen ($c_{Zn} > 70$ μg/ml) Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz und Extinktionswerte > 1. Dennoch gelangen die Verf. zu brauchbaren Arbeitsvorschriften und zu Analysenfehlern von $\pm 1{,}0\%$, indem sie die 0,001-molare äthanolische Reagenslösung mit einer Mikrobürette zumessen und die Komplexbildung in höheren Konzentrationsbereichen durch niedere p_H-Werte zurückdrängen. Für den Bereich von 0,1—1 μg Zn/ml wird bei $p_H = 7{,}54$ gearbeitet, für 1—10 μg Zn bei $p_H = 4{,}50$ und für 10—100 μg Zn bei $p_H = 3{,}95$. Zu jedem Bereich gehört eine Eichkurve. Die Eichkurve für den Bereich von 10 bis 100 μg Zn/ml ist zu kleineren Extinktionswerten gekrümmt, die anderen sind linear. Das Verfahren wird durch andere, mit Indo-oxin fällbare Ionen gestört.

H. Specker.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1122—1123 (1953). State College, Ames, Iowa (USA).
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 122—126. Univ. u. Geol. Bundesanstalt, Wien.

J. E. O. Mayne und G. H. Noordhof[1] verbessern die *Zinkbestimmungsmethode* mit *Natriumdiäthyldithiocarbaminat* nach W. R. G. Atkins[2], indem sie die visuelle Trübungsmessung durch Messungen mit einem photoelektrischen Spekker-Absorptiometer ersetzen. Trübungsschwankungen werden durch Ausführung der Fällung bei konstanter Temperatur und in Gegenwart eines Schutzkolloids vermieden. Als solches diente eine Lösung von Polyvinylalkohol. (Das käufliche Polyvinylacetat wird mit stöchiometrischen Mengen von alkoholischer NaOH-Lösung umgesetzt, kurz gekocht und der abgeschiedene Vinylalkohol mit Äthanol und Xylol acetatfrei gewaschen und bei 105° C getrocknet.) — Zur Ausführung einer Bestimmung wurden sowohl die wäßrigen Lösungen wie auch die Glasgeräte in einem Thermostaten bei 25° C belassen. In einer 50 ml-Flasche wurde die Zinklösung auf 40 ml verdünnt, 1 ml des Polyvinylalkohols und 5 ml der 0,1%igen Lösung des Reagenses zugesetzt. Nach Auffüllung auf 50 ml wurde die Trübung in einer 4 cm-Zelle und mit einem Paar Neutralfilter gemessen. Es ergab sich über einen p_H-Bereich von 4,8 bis 6,3 eine lineare Beziehung zwischen den Ablesungen an der Trommel des Geräts und dem Zinkgehalt von 0—10 Teilen je Million (p. p. m.). Wiederholungen der Messungen wiesen Schwankungen von ± 0,05 p. p. m. auf. Bei ganz kleinen Zinkmengen konnte die Ablesung durch Verwendung eines Violettfilters erweitert werden. Bei Anwendung auf Zinkacetat trat eine Änderung der Neigung der Eichkurve auf. Die Bestimmungen müssen somit bei Gleichheit der Anionen mit denjenigen bei der Eichung durchgeführt werden. A. Schleicher.

Die Fällung des Zink durch Salicylaldoxim haben S. H. Simonsen und Ph. Christopher[3] genauer untersucht. Die Verf. stellen fest, daß die Fällung bei p_H 6,8 aus Zink-Disalicylaldoximat, bei p_H 8,5 aus Zink-Monosalicylaldoximat besteht, während die Fällung bei p_H-Werten, die zwischen den beiden Werten liegen, Gemische der Mono- und Diverbindung ergibt. Durch Trocknen bei 90—100° C wird jede Fällung in die Monoverbindung übergeführt. Fällt man bei p_H 7,5 und 10° C, so erhält man reines Zink-Monoaldoximat. Bei Zimmertemperatur und p_H 7,5 tritt jedoch eine Mischung auf. Durch die Gegenwart von Neutralsalzen wird nicht nur die Vollständigkeit der Fällung, sondern auch die Zusammensetzung des Fällungsproduktes beeinflußt. Die Fällung kann bei genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen zur Bestimmung verwendet werden. K. Brodersen.

Cadmium. *Ein Verfahren zur Herstellung des Cadmiumreagenses „Cadion"*, $C_6H_5N = NC_6H_4NH \cdot N = NC_6H_4NO_2$, nach F. P. Dwyer[4] wird von E. Fisher, B. T. Estes und J. E. Rose[5] beschrieben, da die bisher bekannten Herstellungsmethoden nicht befriedigen. Man löst 2,8 g p-Nitranilin unter Erwärmen in 60 ml Salzsäure (1 + 1), fügt nach dem Abkühlen 1,9 g Anilin zu, kühlt auf 0° C, und gibt, ohne auskristallisiertes Salz zu beachten, eine Lösung von 1,4 g $NaNO_2$ in 25 ml Eiswasser zu. Man hält die Temperatur unter 6° C, fügt eine eiskalte Lösung von 32 g wasserfreiem Natriumacetat in 100 ml Wasser zu, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit etwa 500 ml Eiswasser und trocknet bei 35—40° C. Der hauptsächlich aus p-Nitrodiazoaminobenzol bestehende Körper enthält viel Cadion. — *Zum Nachweis von Cadmium* bringt man 1 Tropfen der neutralen oder schwach essigsauren Probelösung, die frei von störenden Elementen ist, auf ein qualitatives Filter (dichte quantitative Filter sind ungeeignet) und fügt 1 Tropfen Cadionreagens (40 mg des oben erhaltenen Präparates in 100 ml 96%igem Äthanol,

[1] Analyst (London) **78**, 625 (1953). Univ. Cambridge (England).
[2] Analyst (London) **60**, 400 (1935); vgl. diese Z. **105**, 154 (1936).
[3] Analyt. Chemistry **26**, 681—683 (1954). Univ. Austin, Tex. (USA).
[4] Austral. chem. Inst. J. Proc. **4**, 26 (1937); vgl. diese Z. **116**, 130 (1939).
[5] Analyst (London) **78**, 729—730 (1953). State College, Memphis, Tenn. (USA).

mehrere Monate haltbar) und 1 Tropfen 2 m KOH-Lösung zu. In Gegenwart von Cd entsteht eine Rosaorangefärbung, in Abwesenheit von Cd eine Rotpurpurfärbung.

Das Verfahren der Cadmiumbestimmung als Reineckat des Cadmiumthioharnstoffkations nach C. Mahr und H. Ohle[1] wurde von Ch. L. Rulfs, E. P. Przybylowicz und C. E. Skinner[2] überprüft. Durch sorgfältige Analysen konnte die von Mahr und Ohle angegebene ungewöhnliche Zusammensetzung des Niederschlages mit 2 Thioharnstoffmolen auf 1 Cd, $[Cd(Thioharnst.)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$, bestätigt werden. Die Möglichkeit, Cadmium von dem 20000fachen Überschuß an Zink zu trennen, hängt mit der Nichtexistenz einer analog zusammengesetzten Zinkverbindung zusammen. Die Bestimmung von 10—15 mg Cd wird nicht gestört durch die ungefähr gleich großen Mengen Mineralsäuren, Alkali-, Erdalkalikationen und die Kationen von Mg, Al, As^{III}, Cr, Zn, Fe^{II}, Fe^{III}. Die Störungen durch große Mengen Mn, Ni, Co, werden durch Erhöhung der Thioharnstoffkonzentration der Lösung auf 2% beseitigt. $Cr_2O_7^{2-}$ wird durch Thioharnstoff reduziert und stört dann nicht. Pb wird als $PbSO_4$ entfernt. Sb-Störungen werden durch Weinsäurezusatz beseitigt. Sn bewirkt etwas zu hohe Resultate. Cu und Hg werden als Reineckate in saurer Lösung gefällt, Bi kann als BiOJ abgetrennt werden. Der günstige Umrechnungsfaktor gestattet, selbst kleine Cd-Mengen auf 0,4% genau zu bestimmen. — *Ausführung.* Man macht die (1—55 mg Cd enthaltende) Lösung 0,5 n in bezug auf Schwefel- oder Salzsäure. Salpetersaure Lösungen sollen mit Thioharnstoff nicht zu lange stehen. In Gegenwart von großen Mengen Fremd-Ionen ist es zweckmäßig, in nur 0,1 n saurer Lösung zu arbeiten. Man bringt die Lösung dann durch Zusatz 5%iger Thioharnstofflösung auf 1%ige $CS(NH_2)_2$-Konzentration und versetzt mit gesättigter Reineckesalzlösung, die ebenfalls 1% Thioharnstoff enthält, bis zur starken Rosafärbung der überstehenden Flüssigkeit. Hierauf läßt man unter Rühren ½—1 Std im Eisbad stehen, filtriert unter Saugen, wäscht einmal mit 1%iger (bei kleinen Cd-Mengen mit 2%iger) Thioharnstofflösung und 3—4mal mit eiskaltem absoluten Alkohol, trocknet 1 Std bei 110—120° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Cd ist 0,1247. A. Kurtenacker.

Aluminium. *Die colorimetrische Bestimmung* führt B. D. Stacy[3] durch Messung der Lichtabsorption einer Lösung von Aluminiumoxychinolat in Chloroform aus, nachdem das Eisen durch Fällung mit überschüssiger Natronlauge entfernt ist. — *Ausführung.* Man neutralisiert die Lösung, die 40—80 μg Al enthält, mit n Natronlauge, gibt noch einen Überschuß von 2 ml hinzu, verdünnt im Meßzylinder auf 20 ml, schüttelt durch und filtriert. Vom Filtrat werden 10 ml in einen Scheidetrichter gegeben, der 30 ml Pufferlösung (7 Volumteile m Natriumacetatlösung + 3 Volumteile m Essigsäure) und 10 ml 0,1 n Essigsäure enthält. Dann schüttelt man mit 10 ml einer 1%igen Lösung von Oxychinolin in Chloroform 5 min aus, trocknet den Chloroformextrakt mit 1 g Na_2SO_4 und photometriert bei 395 mμ. Mit den Reagenzien wird ein Blindwert ermittelt; die Eichkurve wird mit bekannten Mengen Al aufgestellt. G. Denk.

A. Trifonov und C. Schejtanov[4] bestimmen Aluminium, indem sie nach A. Neuberger[5] mit *überschüssigem Ammoniumphosphat fällen und den Überschuß mit Bismutylperchlorat zurücktitrieren.* Dabei erfassen sie den *Titrationsendpunkt polarometrisch.* Das Verfahren ist besonders für Semimikrobestimmungen (0,2—2 mg Al,

[1] Diese Z. **109**, 1 (1937); Z. anorg. allg. Chem. **234**, 224 (1937).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 408—410 (1954). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

[3] Biochemic. J. (Proc.) **56**, XLVII (1954). Postgrad. Med. School, London, W. 12.

[4] Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 506—509 (1953). Techn. Hochsch. Sofia (Bulgarien).

[5] Diese Z. **116**, 1 (1939).

maximal 25 mg Al) geeignet und gelingt auf 1—10% genau. Je nach Konzentration der neutralen oder essigsauren Al-Lösung (5 bzw. 2 ml) wird mit Diammoniumhydrogenphosphatlösung verschiedener Menge und Konzentration gefällt: entweder mit 10 ml Lösung A (0,2 m) oder Lösung B (0,04 m) oder mit 5 ml Lösung C (0,02 m). Nach 5 min wird abzentrifugiert, von der klaren Lösung über dem Sediment $AlPO_4$ werden 5 ml abpipettiert, wenig verdünnt und, falls mit Lösung A oder B gefällt war, mit 7 ml 3%iger Überchlorsäure versetzt. Beim Fällen mit Lösung C werden 0,1 ml 70%ige Überchlorsäure zugefügt. Titriert wird an der Quecksilbertropfelektrode bei 0,8 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode mit einer Lösung, die zu A durch Auflösen von 25 g Wismuthydroxyd in 27,5 ml 70%iger Überchlorsäure und Auffüllen auf 1 Liter (d. h. etwa 0,1 m $BiOClO_4$-Lösung) erhalten wird, die zu B auf das fünffache verdünnt ist oder zu C so angesetzt wurde, daß sie etwa 0,0083 Mol $BiOClO_4$ je Liter enthält. Die Auswertung erfolgt mit Eichkurven an entsprechenden Fällungen mit Standardlösungen. Bei den konzentrierten Lösungen A und B sind die Analysen nur dann reproduzierbar, wenn das Verhältnis Al : PO_4 zwischen 1 : 10 und 1 : 20, bei Lösung C zwischen 1 : 4 und 1 : 40 liegt. Stets muß durch Kohlendioxyd zuvor die Sauerstoffstufe entfernt sein, bei sehr geringen Al-Mengen unter dauerndem Kohlendioxydstrom gearbeitet und ein konstanter Diffusionsstrom abgewartet werden. Die Galvanometerempfindlichkeit soll so gewählt sein, daß Ausschläge bei Zugabe von 0,03 ml Bismutylperchloratlösung auftreten. Wie aus der Analytik bekannt ist, stören Fe, Th, Ce, Ti, Zr, Zn, Mn, Ca und Co. Ebenso muß eine Störung durch Chlor-Ionen, Sulfat-Ionen, Cd, Pb, sowie Salpetersäure, die mehr als 0,2 m ist, berücksichtigt werden. K. Cruse.

Vanadium. V. I. Kuznecov und L. V. Kozyreva[1] überprüften *129 analytische Reaktionen des vierwertigen Vanadins* mit anorganischen und organischen Reagenzien. In neutralen und sehr schwach sauren wäßrigen Lösungen tritt vierwertiges Vanadin als Vanadyl- oder Divanadylsalz mit den Kationen VO^{2+} oder $(VO)_2^{4+}$ auf. Das formale Potential Vanadin(V)/Vanadin(IV) ist 1,01 V, was auf die genügende Beständigkeit der Vanadylsalze gegenüber Oxydation mit Luftsauerstoff hinweist. — Die Reaktionen wurden mit $VOCl_2$-Lösungen, erhalten durch Erhitzen von angesäuerter Natriumvanadatlösung mit Hydroxylaminhydrochlorid zum Sieden, durchgeführt. Die blaue Lösung enthielt in 1 ml 10 mg V^{IV}, 50 mg HCl und geringe Mengen Hydroxylamin, das keinen Einfluß auf die qualitativen Reaktionen hat. Zur Durchführung der Reaktionen wurde die Grundlösung 2—3mal mit Wasser verdünnt. Zu 3 ml der verdünnten Lösung gab man 1—2 ml der zu untersuchenden Reagenslösung und, wenn kein äußerer Effekt zu beobachten war, zur Erhöhung des p_H-Werts tropfenweise 0,5 ml 25%ige Natriumacetatlösung oder 20%ige Urotropinlösung. Urotropin gibt jedoch in Überschuß mit vierwertigem Vanadin einen weißen Niederschlag. Die empfindlichsten Reagenzien für Vanadin(IV) sind: *Fällungsreagenzien.* 8-Oxychinolin (grünbrauner Niederschlag, Grenzkonz. $1:10^6$), Tannin (blauer N., $1:10^6$), Natriumdiäthyldithiocarbaminat (gelbbrauner N., $1:2 \cdot 10^6$), Chinaldinsäure (hellgelber N., $1:3{,}3 \cdot 10^5$). *Farbreagenzien.* Na_2CS_3 (dunkelbraune Färbung, $1:5 \cdot 10^5$), Brenzcatechin, Pyrogallol, Gallussäure (dunkelblau, $1:2 \cdot 10^6$), Aluminon (himbeerrote Trübung, $1:10^7$), Nitroso-R-Salz (orangegelb, $1:2{,}5 \cdot 10^5$), 4-Oxy-3-carboxy-4′-nitroazobenzol-2′-sulfosäure (grellorange, $1:5 \cdot 10^5$), Benzol-2-arsonsäure-1-azo-1,8-dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure (violett, $1:3 \cdot 10^6$), 2-Carboxybenzol-1-azo-1,8-dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure (violett, $1:2 \cdot 10^6$), 1,4-Dioxyanthrachinon-2-sulfosäure (lila, schnell veränderlich, $1:10^7$. — Nitrilotriacetate, Oxalate, Citrate, Tartrate (in bedeutend schwächerem Maß Salicylate) geben mit Vanadin(IV) lösliche maskierende Komplexe. A. Trofimow.

[1] Ž. anal. Chim. 8, 90—104 (1953) [Russisch]. Wiss. Inst. f. chem. Reag., Moskau.

Sehr empfindliche und selektive Nachweisreaktionen für Vanadium beschreiben R. Přibil und J. Michal[1]. Beim Schütteln von 1 ml Vanadatlösung bei p_H 6—7 mit 1 ml einer 0,5%igen Lösung von *Quercetin* in einem Gemisch von Äther und *Acetylaceton* (1 : 1) färbt sich die organische Schicht intensiv rot. Die sehr empfindliche Reaktion gestattet noch den Nachweis von 2 μg V in 1 ml Lösung. Die meisten Elemente, darunter Hg, Ag, Pb, Cd, Tl, As, Se, Nb, Ce, Be, Cr, Al, Ni, Co, Mn, Zn, Th, La, Ca, Sr, Ba, Mg stören selbst in 100fachem Überschuß gar nicht. Bi, Sb, Ti, Zr, U^{VI} geben unter den Reaktionsbedingungen Gelbfärbungen, die aber nur bei ungünstigen Mengenverhältnissen den V-Nachweis beeinträchtigen. Eisen, das eine Rotfärbung gibt, kann man mit nicht zu großen Überschüssen von Komplexon III, oder besser Komplexon IV (1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure maskieren. — In Abwesenheit von Vanadin kann die Quercetin-Acetylacetonreaktion *zum Nachweis der Elemente dienen, die intensive Gelbfärbungen geben.* Die Empfindlichkeiten in μg/ml (in Klammer) sind: Ti (1,8), Sb (4,8), Bi (2), Zr (5), UO_2^{2+} (27), Sn^{2+} (100). Mit einer *Lösung von Quercetin in Aceton* gibt Vanadat eine Grünfärbung. Auch diese Reaktion ist sehr empfindlich. Man versetzt auf einer Tüpfelplatte 1 Tropfen Vanadatlösung mit 1 Tropfen einer 0,5%igen Lösung von Quercetin in Aceton. Es scheidet sich infolge der Verdünnung gelbes Quercetin ab, das auf seiner Oberfläche das grüne Reaktionsprodukt mit Vanadat adsorbiert. Die Empfindlichkeit beträgt 0,25 [A] 0,03 V.

Die photometrische Bestimmung des Vanadins kann nach V. Patrovský[2] durch Messung der Intensität der blauen Farbe erfolgen, die eine Vanadatlösung nach Zusatz von Sulfit mit Brenzcatechin in ammoniakalischer Lösung gibt. Die Reaktion ist 8mal so empfindlich wie die Reaktion mit H_2O_2. Der optimale p_H-Bereich ist 5—8, große Überschüsse an Brenzcatechin oder Ammoniak sind zu vermeiden. Die Farbe (Absorptionsmaximum bei etwa 5800 Å) ist 5—10 min nach Reagenzienzugabe praktisch beständig. Das Lambert-Beersche Gesetz ist für Vanadinmengen von 0,02—0,4 mg V in 50 ml Lösung erfüllt. Mehrere Metalle (Ti, Nb, W, U, Mo) geben unter den Bedingungen der V-Reaktion Gelb- oder Orangefärbungen. Diese Metalle stören die Vanadinbestimmung nicht, wenn man mit Gelb- oder Orangefilter mißt. Störend wirken dagegen Cu, Ni, Co und Cr durch ihre Eigenfarben, ferner größere Mengen Fe und Mn, welche Grünfärbung geben. Fluoride, Phosphate, Tartrate und Al in mäßigen Mengen stören nicht. Wenn viel Al zugegen ist, entfernt man am besten den Hauptteil durch Einleiten von HCl-Gas als Chlorid. Kieselsäure in größerer Menge soll nicht zugegen sein. *Vanadinbestimmung in Erzen oder Mineralien.* Man raucht 2—3 g der fein gepulverten Probe mit Flußsäure-Schwefelsäure ab, schließt den unlöslichen Rückstand mit 10 g Na_2CO_3 auf, laugt mit Wasser aus und vereinigt die Filtrate, die hierauf neutralisiert und in einem Meßkolben aufgefüllt werden. Ein aliquoter Teil (5—15 ml) wird mit 10 ml 10%iger Brenzcatechinlösung, 10 ml 10%iger Na_2SO_3-Lösung und 10 ml 17%iger Ammoniaklösung versetzt. Nach 10 min mißt man die Extinktion mit Gelb- oder Orangefilter in 1 cm-Küvetten und entnimmt den Vanadingehalt der unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve. Blindversuche sind stets durchzuführen und bei der Ablesung zu berücksichtigen. — Für die V-Bestimmung in Stahl ist das Verfahren wegen der Notwendigkeit, Fe und Mn abzutrennen, schlecht geeignet.

A. Kurtenacker.

Die colorimetrische Bestimmung von Vanadin und seine Trennung von Kupfer mit Kupferron beschreiben H. H. Willard, E. L. Martin und R. Feltham[3]. Die

[1] Chem. Listy **48**, 621—622 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Chem. Listy **48**, 622—624 (1954) [Tschechisch]. Forschungs-Inst. für Metalle, Panenské Břežany (Tschechoslowakei).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1863—1865 (1953). Univ. Albuquerque, N. M. (USA.).

Bestimmung beruht auf der Messung der Farbintensität der grünen Lösung des Vanadiumkupferrats in Aceton. — *Ausführung.* Zur vanadin- und kupferhaltigen Lösung gibt man 10 ml 10%ige Versenatlösung (Tetranatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure), verdünnt auf etwa 50 ml, stellt den p_H-Wert auf etwa 0,5 ein und kühlt im Eisbad auf 0–10° C ab. Dann wird etwas Filterpapierbrei und ein berechneter geringer Überschuß von frischbereiteter 6%iger Kupferronlösung zugegeben, der p_H-Wert gegebenenfalls erneut eingestellt und die Fällung 10 min im Eisbad stehengelassen. Das Vanadinkupferronat wird durch ein doppeltes Weißbandfilter abfiltriert, zunächst mit 2%iger Versenatlösung, die vorher auf den p_H-Wert 1–1,5 eingestellt wurde, gewaschen und dann mit 10%iger Schwefelsäure völlig vom Fällungsmittelüberschuß befreit. Der Niederschlag wird durch das Filter mit Aceton quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben gelöst, bei 20° C mit Aceton bis zur Marke aufgefüllt und zur völligen Farbentwicklung 20–30 min stehengelassen. Die Messung erfolgt bei 745 mμ gegen Aceton als Bezugswert. Die Eichkurve wird mit Vanadintestlösung (0,56 mg V/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 0–0,14 mg/ml das Lambert-Beersche Gesetz. Die Färbung bleibt 48 Std konstant. Der relative Fehler der Bestimmung beträgt bei Erfassung von etwa 3–9 mg Vanadin und Gegenwart von 3,2 mg Kupfer ± 2,5%. Über die Vanadintrennung von Chrom, Eisen und anderen Elementen mit Versenat soll später berichtet werden. H. Pohl.

Für die volumetrische Bestimmung des Vanadiums empfehlen L. Erdey und L. Mázor[1] die Titration der 2wertigen Stufe mit Kaliumchloratlösungen. Als ebenfalls geeignet haben sich aber Lösungen von Kaliumjodat, Kaliumbromat, Cer-IV-Sulfat, Kaliumdichromat und Eisen(III)-sulfat erwiesen[2]. Das durch Reduktion mit dem Cadmiumreduktor 2wertige Vanadin kann im allgemeinen bis zum V^{IV} oxydiert werden; nur Cer(IV)-sulfat oxydiert in heißer perchlorsaurer Lösung bis zu V^{V}; Eisen(III)-sulfat kann nur bis zu V^{III} oxydieren. Die Endpunkterkennung erfolgt potentiometrisch, oder für die Reaktion $V^{2+} \rightarrow V^{3+}$ auch visuell mit Redoxindicatoren wie Neutralrot oder Safranin T, sowie in manchen Fällen mit Jodstärke. Die Geschwindigkeit der Oxydation von V^{II} mit Kaliumchlorat ist nur in heißer, stark saurer Lösung genügend groß; durch Zugabe von Kaliumjodid und Jod wird sie jedoch so hinaufgesetzt, daß man auch in kalter, weniger saurer Lösung titrieren kann. — *Ausführung:* Ein Titrationskolben mit dreifach durchbohrtem Stopfen trägt in einer Bohrung den Cadmiumreduktor, die anderen beiden Bohrungen dienen zum Durchleiten von Kohlendioxyd. Der Reduktor wird mit 1 n Schwefelsäure gewaschen (etwa das 10fache Volumen der Analysenlösung), dann gießt man die Analysenlösung in den Reduktor, läßt sie 4–5 min darin verweilen und wäscht nach dem Ablassen 10–15 mal mit je 20–30 ml n Schwefelsäure. Statt des Reduktors führt man nun die Bürettenspitze durch die Öffnung, versetzt die Lösung mit 2–3 Tr. 0,1%iger Neutralrotlösung, rührt mit Hilfe eines magnetischen Rührers und titriert mit 0,1 n Kaliumchloratlösung. Am Anfang kann die Maßlösung rasch zugesetzt werden, gegen Ende titriert man tropfenweise. Als Katalysator dienen 0,5–1,5 ml 0,01 n Jodlösung, die wie üblich mit Kaliumjodid versetzt ist. Die Kaliumchloratlösung kann direkt durch Einwägen des 2mal umkristallisierten und bei 110° C getrockneten $KClO_3$ bereitet werden. 50–100 mg V in 50–300 ml Lösung werden so mit der bei maßanalytischen Verfahren üblichen Genauigkeit bestimmt.

Barbara Grüttner.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **3**, 469—485 (1953). Techn. Univ., Budapest.

[2] Vgl. auch L. Mázor und L. Erdey, Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **2**, 331 (1952); vgl. diese Z. **140**, 67 (1953).

Über die selektive Abtrennung von Arsen und Germanium durch Verteilen berichten W. Fischer, W. Harre, W. Freese und K.-G. Hackstein[1]. Arsen(III) und Germanium(IV) lassen sich aus 8—13 n salzsaurer Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff quantitativ ausschütteln und auf diese Weise von fast allen Elementen trennen. Bei der Extraktion ist es notwendig, daß Arsen als As^{III} vorliegt, weil As^{V} ebenfalls nicht extrahiert wird. Oxydiert man das As vor der Extraktion, dann läßt sich Germanium praktisch von allen Elementen abtrennen. — *Arsenbestimmung.* Die halogenfreie, 1—150 mg As enthaltende Probe wird in einem 100 ml Erlenmeyer-Kolben mit konz. Schwefelsäure gelöst und bis zum Rauchen kurz erhitzt, wobei jetzt das Volumen der Lösung 20 ml sein soll. Zur Reduktion gibt man 2 erbsengroße Stücke Schwefel (etwa 1 g) zu, kocht 10 min gelinde, verdünnt nach dem Abkühlen mit 30 ml Wasser, kocht nochmals einige Minuten auf zur Entfernung von SO_2 und bringt die Lösung nach erneutem Erkalten in einen 500 ml-Scheidetrichter, der bereits 250 ml CCl_4 enthält. Mit 70 ml Salzsäure (D 1,19) spült man die Reste in den Scheidetrichter, den man sofort verschließt, einmal umschwenkt, dann 10 min stehen läßt, dreimal je 15 sec mit Pausen von einigen Minuten schüttelt und dann etwa 30 min zur Phasentrennung stehen läßt. Hierauf läßt man die CCl_4-Phase bis auf einen Rest von 1 ml in einen zweiten Scheidetrichter, der mit 25 ml Wasser beschickt ist. Den Ausschüttelprozeß wiederholt man im ersten Scheidetrichter mit 2 weiteren Portionen von je 250 ml CCl_4. Zuletzt bringt man alle CCl_4-Phasen in einen dritten Scheidetrichter, der wieder 25 ml Wasser enthält. Die wäßrigen Lösungen aus dem zweiten und dritten Scheidetrichter werden nach Vereinigung mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert und mit verd. Salzsäure wieder angesäuert. Man setzt dann 1—2 g $NaHCO_3$ zu und titriert mit 0,1 oder 0,01 n Jodlösung. Störungen durch Wolfram können durch Zusatz von 5 ml Phosphorsäure (D 1,7) umgangen werden. Die Genauigkeit beträgt ± 0,003—0,14%. — Die *Germaniumbestimmung* verläuft analog wie die Arsenbestimmung. Die Salzsäurekonzentration soll 8 n sein. 10—100 mg Ge lassen sich nach der Abtrennung durch Ausschütteln gravimetrisch als GeO_2 oder bei kleineren Mengen bis 1 μg colorimetrisch mit Phenylfluoron bestimmen. Die etwas größere Flüchtigkeit von $GeCl_4$ gegenüber dem $AsCl_3$ verursacht trotz größter Vorsicht meistens etwas zu niedrige Werte. — *Zur Ausführung der Germanium/Arsen-Trennung* oxydiert man das Arsen mit Kaliumchlorat zu As^{V} und verfährt wie oben. Die Trennung gelingt bis zu einem Verhältnis von 1 : 10^9. K. Brodersen.

Studien über das Verhalten von Eisen(II), Platin(II) und Iridium(III) nebeneinander bei potentiometrischer Titration mit Permanganat stellten A. A. Grinberg, N. B. Karpenko und E. A. Maksimjuk[2] an. In Lösungen von $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, $(NH_4)_3[IrCl_6]$ und $K_2[PtCl_4]$ in 1,8 n Schwefelsäure ergeben sich auf der Titrationskurve 2 Potentialsprünge. Der erste Sprung tritt ein bei vollständiger Oxydation von Eisen und einem Teil von Platin. Nach dem ersten Potentialsprung nimmt die Lösung die für Iridat charakteristische Rotfärbung an. Nach der Oxydation von Eisen(II) beginnt sofort die Titration von Iridium zusammen mit dem restlichen Platin. Der zweite Potentialsprung entspricht der vollständigen Oxydation von Iridium und Platin. Die mit Eisen mittitrierte Platinmenge ist abhängig von den Mengenverhältnissen der Bestandteile. Je mehr Ir^{+++} und je weniger Fe^{++} vorhanden sind, um so weniger Platin wird mit Eisen mittitriert. Die ersten Permanganatzugaben werden zum Teil auch von Platin verbraucht. Je mehr Eisen in einem Gemisch enthalten ist, um so mehr Platin wird bei konstantem Iridiumgehalt mittitriert. Bei einem Mengenverhältnis von Fe:Pt:Ir = 1:1:1 und 2:1:1 wird $^1/_3$ der

[1] Angew. Chem. **66**, 165—170 (1954). Techn. Hochsch. Hannover.

[2] Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) **26**, 1105—1113 (1953) [Russisch].

Platinmenge mit Eisen mittitriert, beim Verhältnis 10:1:1 — $^2/_7$, bei 1:2:1 — $^1/_4$, bei 1:10:1 — $^1/_5$ und bei 1:1:10 wird Eisen praktisch ohne Platin titriert.

A. Trofimow.

Nickel. *Die colorimetrische Bestimmung mit β-Mercaptopropionsäure* wurde von J. B. Lear und M. G. Mellon[1] untersucht, da L. J. Uhlig und H. Freiser[2] die Vermutung ausgesprochen hatten, daß bei ihrem Verfahren der Nickelbestimmung mit β-Isothioureidopropionsäure die durch Hydrolyse entstehende Mercaptopropionsäure das eigentlich wirksame Reagens sei. Die Versuche von Lear und Mellon bestätigen dies. Die Farbe mit dem Absorptionsmaximum bei 330 mμ (und einem schwächeren Maximum bei 410 mμ) entsteht optimal bei p_H 9. Die Farbe ist 5 Std beständig, das Beersche Gesetz ist bei 330 mμ zwischen 0,5 und 10 μg/ml und bei 410 mμ von 5—40 μg/ml Ni erfüllt. Co^{2+}, Fe^{3+}, $Ce_2O_4^{2-}$, $C_4H_5O_7^{3-}$ stören schon in kleinen Mengen; Cu^{++}, Pb^{++}, MnO_4^- wirken weniger störend. Eisen wird am besten durch Extraktion des Kupferronniederschlages mit Chloroform entfernt. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt 50 ml der in üblicher Weise hergestellten Probelösung, die nicht mehr als 0,5 mg Ni enthalten und frei von störenden Ionen sein soll, in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 1%igen Mercaptopropionsäurelösung, verdünnt auf 90 ml, bringt auf p_H 9,1 ± 0,5, füllt auf und photometriert bei 330 oder 410 mμ gegen Wasser oder eine Blindlösung.

H. Kurtenacker.

Eine papierchromatographische Bestimmungsmethode von Mikrogrammengen Nickel beschreibt S. V. Vaeck[3]. Man löst die Probe in 3 n Salzsäure, bringt einen Tropfen dieser Lösung und daneben einen Tropfen einer Nickellösung bekannten Gehaltes auf Filtrierpapier, entwickelt mit einer Mischung aus Aceton, Salzsäure und Acetylaceton, wobei das Nickel nicht wandert im Gegensatz zu praktisch allen anderen Kationen, und macht mit Rubeanwasserstoff sichtbar. Durch Bestimmung des Rückstrahlwertes bei 625 mμ an beiden Flecken läßt sich ein Nickelgehalt von 0,45—9 mμ in 0,045 ml Lösung mit einer Genauigkeit bestimmen, die der guter colorimetrischer Methoden gleicht (1,5—3%). Bei Gegenwart von großen Mengen Aluminium, Titan, Chrom, Vanadin muß das Nickel vorher extrahiert werden. — *Ausführung.* Auf ein 23 × 23 cm großes Stück Filtrierpapier bringt man auf einer Linie 5 cm vom Rand mit einer Mikropipette 6 Tropfen von Lösungen in gleicher Entfernung und von genau gleichem Volumen (0,045 ml) an. Einer dieser Tropfen ist reine 3 n Salzsäure als Vergleich, 3 sind 3 Nickellösungen bekannten Gehaltes (3 oder 10 bzw. 20 mg Ni in 100 ml 3 n Salzsäure), während die übrigen 2 Tropfen die Untersuchungslösung in verschiedener Verdünnung darstellen. Doppelbestimmungen sind wie üblich notwendig. Man läßt 4 Std trocknen, entwickelt mit einer Mischung aus 90 ml Aceton, 10 ml 25%iger Salzsäure und 2 ml Acetylaceton $1^1/_2$ Std lang bis die Lösungsmittelfront den oberen Rand des Papiers erreicht hat, trocknet $^1/_2$ Std bei Zimmertemperatur, dann ebenso lang bei 50—60° C, hält alles ein paar sec über konz. Ammoniak und besprüht auf beiden Seiten mit einer 0,05%igen Lösung von Rubeanwasserstoff (Dithiooxalsäurediamid) in Äthanol, der 5 Vol% konz. Ammoniak enthält. (Diese Lösung ist nur eine halbe Stunde haltbar.) Nach dem Ausschneiden der Flecken auf einen Durchmesser von 27 mm bestimmt man bei 625 mμ die reflektierte Lichtmenge. Für Lösungen mit weniger als 3 mg Ni je 100 ml ist die Methode unbrauchbar. — Enthält die Lösung große Mengen Al, Cr, Ti oder V, extrahiert man 75 ml saurer, mindestens 2 mg Ni enthaltender Lösung nach Zugabe von 2,5 g Weinsäure unter

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1411—1412 (1953). Purdue-Univ., Lafayette, Ind. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1014 (1951); vgl. diese Z. **137**, 296 (1952/53).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 48—67 (1954). Lab. Central, Ministère Affaires Econom., Brüssel (Belgien).

Neutralisieren mit Ammoniak und Zufügen von 0,1 g Dimethylglyoxim mit 10 ml Chloroform im 250 ml-Scheidetrichter. Nach dreimaliger Extraktion mit je 10 ml Chloroform (eventuell öfter bis zur Farblosigkeit des Chloroforms) schüttelt man die Chloroformlösung mit 10 ml 3 n Salzsäure. In der wäßrigen Phase kann jetzt wie oben Nickel bestimmt werden, jedoch muß man eine Korrektur von — 2,5% am gefundenen Wert vornehmen. Mit dieser Methode sind *Nickelbestimmungen in Stählen und Legierungen* gut durchführbar. K. Brodersen.

Eine *amperometrische Methode zur Nickelbestimmung* in wäßriger Lösung *mit Cyclohexandiondioxim* („*Nioxim*") haben M. Ishibashi, T. Fujinaga und K. Kawamura[1] beschrieben. Da das Polarogramm von Nioxim an der Tropfelektrode sich mit dem p_H-Wert der Lösung deutlich ändert (in 10^{-3} m Lösung mit 0,01 m Kaliumchloridgehalt und 0,01% Gelatine besitzt das Polarogramm bei p_H 1,15 zwei Stufen bei —0,35 und —0,65 V, zwischen p_H 1,9 und 4,9 vorwiegend nur die zweite, bei p_H 4 erscheint eine dritte bei —1,5 V, die bei $p_H > 8{,}8$ allein vorherrschend wird), wird am besten in ammoniakalischer Lösung (0,25 m an Ammoniak und an Ammoniumchlorid) und bei —1,8 V amperometriert. 1—10 mg Nickel in 20 ml mit 0,02 m Nioximlösung amperometriert, werden mit einem Fehler von ± 1% erfaßt. Da sowohl Nioxim als auch Nickel reduziert werden, ist die Titrationskurve V-förmig. Nioxim wird an der Tropfelektrode in einer 8-Elektronenreaktion reduziert. K. Cruse.

Zur gewichtsanalytischen und colorimetrischen Bestimmung von Nickel kann nach V. M. Peškova, G. A. Gončarova, E. A. Gribova und I. V. Puzdrenkova[2] mit Erfolg *α-Furyldioxim* verwendet werden. Man benutzt zur gewichtsanalytischen Bestimmung eine 0,2%ige α-Furyldioximlösung und zur colorimetrischen Bestimmung eine 1%ige alkoholische Lösung. — *Gewichtsanalytische Bestimmung.* Die Fällung erfolgt aus 20—25 ml Lösung bei 60—80° C mit 100%igem Überschuß an 0,2%iger alkoholischer α-Furyldioximlösung im p_H-Gebiet von 6,4—10,5. Die Lösung färbt sich sofort rot. Nach 10—15 min fällt ein dunkelroter Niederschlag aus, welcher mit gesättigter α-Furyldioximnickellösung und 1—2mal mit kaltem Wasser gewaschen wird. Bei einer Nickelmenge von 500 mg beträgt der absolute Fehler ± 0,002 mg. In Gegenwart von Eisen und Aluminium fügt man der Lösung Seignettesalz zu, und zwar bei 10fachem Fe-Al-Überschuß 10 ml, bei 100fachem Überschuß 20 ml 10%iger Lösung. Die Fällungen erfolgen in diesen Fällen in einem Gesamtvolumen von 100 ml. *Zur colorimetrischen Nickelbestimmung* werden in einem Scheidetrichter zu 20—25 ml Nickelsalzlösung 1—2 ml 10%ige Natriumacetatlösung und danach tropfenweise 10%ige Ammoniaklösung oder n Lauge bis zur alkalischen Reaktion auf Lackmus und 2—3 Tropfen im Überschuß zugegeben. Man fügt nun zur Lösung 10 ml Chloroform und 1%ige alkoholische α-Furyldioximlösung in 50—100%igem Überschuß zu, schüttelt 2—3 min, trennt die organische Schicht und behandelt die wäßrige Schicht noch 2mal mit je 5 ml Chloroform. Das Maximum der Lichtabsorption der Chloroformlösung liegt bei 432 mμ. Man mißt mit Violettfilter in 1 cm- oder 2 cm-Küvetten, Das Beersche Gesetz ist erfüllt. — Störungen durch Eisen, Aluminium oder Magnesium werden durch Zugabe von 3—4 ml 10%iger Seignettesalzlösung zu 20 ml Analysenlösung beseitigt. Kupfer-α-furyldioxim wird mit organischen Lösungsmitteln quantitativ extrahiert, jedoch verläuft die Extraktion langsamer (6—7 min) als die des Nickels und die Lösung von Kupferdioximin in Chloroform ist unbeständig. Da das Maximum der Lichtabsorption der Cu-Lösung bei 465 mμ liegt, ist eine Bestimmung

[1] Bull. chem. Soc. Japan **26**, 513—516 (1953). Univ. Kyoto (Japan).
[2] Ž. anal. Chim. **8**, 114—118 (1953) [Russisch]. Staatl. Univ., Moskau.

von Nickel in Gegenwart von Kupfer ohne seine vorherige Trennung möglich. Dagegen stört Kobalt die Nickelbestimmung sehr. Es gelang den Verf. nicht, die Störung zu beseitigen. A. Trofimow.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Literatur. G. Wolff und J. P. Wolff: *Méthodes d'analyse et de controle industriel des matières grasses.* (II Bd. der Sammlung „Documents d'analyse chimique", herausgegeben von A. Lassier.) VIII, 262 Seiten mit 17 Abbildungen. Verlag Dunod, Paris 1953. Preis 1480 fr.

Die Verf. geben in dem vorliegenden Werk eine Übersicht über die in der Industrie der Fette gebräuchlichen Untersuchungsmethoden unter besonderer Berücksichtigung der genormten Verfahren. Außerdem werden die Grundlagen neuerer Arbeitsmethoden kurz beschrieben. Der Stoff ist in 2 Teile gegliedert. Der erste Teil umfaßt die allgemeinen chemischen und physikalischen Methoden (Bestimmung der chemischen Kennzahlen und der physikalischen Konstanten), enthält ferner eine Beschreibung der Grundlagen der Potentiometrie, Spektrophotometrie und Chromatographie und schließlich Bestimmungsverfahren für Nichtfettstoffe (Unverseifbares, Fremdstoffe) und für veränderte Fette (Ranzigkeit). Im zweiten Teil werden besondere Methoden behandelt (Analyse von Glycerin, Seifen, Laugen, Neutralisationspasten, Ölsaaten, Ölkuchen). Außerdem sind die Kennzeichen und die Untersuchungsverfahren wichtiger Fettprodukte (Butter, Margarine, tierische und pflanzliche Öle und Fette), ferner von Fettsäuren, Wachsen, Lecithin usw. zusammengestellt. Das Werk wird als Hilfsbuch im Laboratorium gute Dienste leisten und ist auch zur Orientierung über den Stand der Normung in Frankreich von Interesse. A. Kurtenacker.

Eisen, Stahl. *Für die Mikrobestimmung von Sauerstoff und Kohlenstoff in reinem Eisen* haben L. Moreau, J. Talbot und J. Bourrat[1] Apparaturen konstruiert, in denen man 0,020—0,003% Sauerstoff bei einer Einwaage von 1 g Metall und 0,005% Kohlenstoff bei einer Einwaage von 1,5 g bestimmen kann. Durch Variation der Einwaage können auch andere Gehalte an Sauerstoff bzw. Kohlenstoff bestimmt werden. Für die *Bestimmung von Sauerstoff* schmelzt man die Probe in einem Graphittiegel bei 1500° C im Vakuum. Mit Hilfe von reinem Sauerstoff verbrennt man das gebildete CO an einer Platinspirale zu CO_2. Dieses wird durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, die nicht kondensierten Gase werden abgepumpt, man überführt das CO_2 durch Verdampfen und Wiederkondensieren in eine Capillare und mißt den Druck, den es nach Erwärmen auf 20° C auf eine Quecksilbersäule ausübt. Das zu dem gemessenen Druck zugehörige Volumen entnimmt man einer Eichkurve, die für 0—0,3 ml CO_2 eine Gerade ist. Ein Blindwert muß bestimmt werden. Die größte Genauigkeit erhält man, wenn die Drucke bei 300—450 mm Hg liegen, die Fehler sind dann kleiner als 2%. Die *Bestimmung des Kohlenstoffs* erfolgt in einer ähnlichen Apparatur. Die Probe wird in einem Platintiegel in Gegenwart von Sauerstoff erhitzt, das gebildete Volumen an CO_2 wird wie schon beschrieben durch Messung des Druckes ermittelt. Die Eichkurve ist für Drucke von 200—400 mm Hg entsprechend etwa 0,1—0,2 ml CO_2 eine Gerade. Für die genaue Beschreibung der Apparatur sehe man im Original nach.

[1] Rev. Métallurgie **50**, 775–780 (1953). Chim. Métall. CNRS., Vitry/Seine (Frankr.).

F. Meunier und P. Flament[1] beschreiben ein Verfahren zur *Bestimmung des Sauerstoffs, der als Aluminiumoxyd gebunden in kohlenstoffhaltigen Stählen vorliegt.* Die Methode beruht darauf, daß man a) den Gesamtgehalt an Aluminium, das als Oxyd und Nitrid in Stahl vorliegt, und b) den Stickstoffgehalt bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich der als Aluminiumoxyd vorliegende Sauerstoff. Aluminium wird nach Aufschließen der Stahlprobe mit Brom und Methylacetat[2] und anschließendem Schmelzen des Rückstandes mit Natriumhydroxyd unter Zusatz von Natriumperoxyd colometrisch nach der Methode von E. B. Sandell[3] mit Aluminon bestimmt. Da hierbei einige Ionen stören, entfernt man diese durch Elektrolyse an einer Quecksilberkathode, wobei 50 ml der Lösung 1 ml freie 36 n Schwefelsäure enthalten. Zahlreiche Beobachtungen über Störungen und die geeignete Arbeitsweise werden mitgeteilt. Eine exakte Trennung von Aluminiumoxyd und Aluminiumnitrid durch Einwirkung von Säuren oder Natriumcarbonatlösung ist nicht möglich. Barbara Grüttner.

Über die Abtrennung und Bestimmung der oxydischen Einschlüsse in Kohlenstoffstahl, niedrig legierten Stählen und in Gußeisen berichten S. Mischonsniky, Ch. Dubois und P. Bastien[4]. Sie verwenden vorwiegend die Verfahren mit Jod in wäßriger Lösung nach E. Taylor-Austin[5] und mit Jod in methanolischer Lösung nach W. W. Stevenson und G. E. Speight[6]. Das erste Verfahren diente zur Abtrennung der Oxyde im Rückstand der Elektrolyse, für welche der Apparat von P. Klinger und W. Koch[7] und die Elektrolytzusammensetzung etwas vereinfacht wurden. Die erhaltenen Resultate stimmen gut überein mit der Bestimmung des Gesamtsauerstoffs nach dem Aluminiumverfahren von A. Gotta[8] und dem Vakuumschmelzverfahren nach H. A. Sloman[9], die ebenfalls ausführlich beschrieben werden. Für die Analyse der bei dem letzten Verfahren entwickelten Gase wird die Untersuchung im Orsat-Mikroapparat empfohlen, deren Ergebnisse mit der physikalischen Arbeitsweise[10] in Einklang stehen. — Die angeführten Analysenmethoden eignen sich nicht für die Untersuchung hoch legierter Stähle. Hierfür sind besondere Arbeitsweisen notwendig, auf die kurz hingewiesen wird.
H. Kurtenacker.

Nach A. R. Gahler[11] können *kleine Kupfergehalte von Rohstählen, legierten Stählen, Ferrowolfram, Wolframerzen und Manganerzen* in spezifischer und empfindlicher Reaktion schnell und einfach bestimmt werden, wenn man das Kupfer als Kupfer(I)-neocuproinkomplex mit Chloroform — Äthanol extrahiert und den Extrakt bei 457 mμ photometriert. Neocuproin[2,9-Dimethylphenanthrolin-(1,10)] wird wegen seiner strengen Spezifität gegenüber Kupfer anderen Extraktions-

[1] Rev. Métallurgie **50**, 603—616 (1953).
[2] Urbain, M., Rev. Métallurgie **50**, 617—623 (1953); vgl. diese Z. **144**, 147 (1954).
[3] Colorimetric determination of traces of metals. Interscience publishers Inc., S. 146, 156, 158. New York 1950.
[4] Rev. Métallurgie **51**, 233—253 (1954). Soc. des Forges et Ateliers du Creusot.
[5] J. Iron Steel Inst. **1941**, I, 358; vgl. diese Z. **129**, 428 (1949).
[6] J. Iron Steel Inst. **1941**, I, 352.
[7] Arch. Eisenhüttenwes. **1938**, 257.
[8] Arch. Eisenhüttenwes. **17**, 53 (1943); vgl. diese Z. **129**, 428 (1949).
[9] J. Iron Steel Inst. Sp. Rep. **1937**, 82.
[10] Vgl. z. B. Alexander, L., W. M. Murray and S. E. Q. Ashley: Analyt. Chemistry **19**, 417 (1947); vgl. diese Z. **129**, 425 (1949).
[11] Analyt. Chemistry **26**, 577—579 (1954). Union Carbide and Carbon Corp., Niagara Falls, N. Y. (USA).

reagenzien vorgezogen[1]. Die Anwesenheit von Äthanol (wenigstens 8 Vol % der Chloroformmenge) ist zur vollen Farbentwicklung des Komplexes notwendig. Zur Extraktion, die zwischen p_H 2,3 und p_H 9,0 in einem Arbeitsgang quantitativ ist, genügt eine Chloroformmenge, die weniger als $^1/_{10}$ vom Volumen der wäßrigen Phase beträgt. Die Lösung folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz im Konzentrationsbereich von 0,4—8 μg Cu/ml, auch bei Verdünnung mit Äthanol auf das doppelte Volumen. Die Bestimmung wird weder durch andere Kationen noch durch Phosphate, Fluoride und Perchlorate beeinträchtigt. Sulfide und Cyanide stören, wenn mehr als 0,1 mg bzw. 1,0 mg davon zugegen sind. — *Arbeitsgang.* Die Analysenproben werden in geeigneter Weise gelöst und in einem Meßkolben verdünnt. Ein aliquoter Anteil mit nicht mehr als 0,2 mg Cu wird in einem Schütteltrichter mit 10 ml einer 10%igen Lösung von Hydroxylammoniumchlorid reduziert, zur Vermeidung von Hydroxydfällungen mit 10 ml einer 30%igen Natriumcitratlösung versetzt und mit Ammoniakwasser auf p_H 4—6 gebracht. Danach werden 10 ml einer 0,1%igen, äthanolischen Lösung von Neocuproin und 10 ml Chloroform hinzugegeben. Nach kurzem Schütteln wird die organische Phase abgezogen. Man schüttelt noch einmal mit 5 ml Chloroform, vereinigt die beiden Auszüge und füllt sie mit Äthanol auf 25 ml auf. Die Absorption der Lösung wird bei 457 mμ gegen eine in gleicher Weise behandelte Leerprobe gemessen. Der mittlere Bestimmungsfehler ist ± 1—2%. Nach dem Aufschluß der Proben erfordern 4 Bestimmungen weniger als 45 min. Für Substanzen, die nicht in der üblichen Weise gelöst werden können (Co-Mo-W-Stähle, Manganerze, Ferrowolfram, Scheelit), gibt der Verf. besondere Lösungs- und Arbeitsvorschriften an. H. Specker.

Über die Bestimmung von Aluminium und Aluminiumnitrid in kohlenstoffhaltigen Stählen berichtet M. Urbain[2]. Der Gesamtaluminiumgehalt einer Stahlprobe wird colorimetrisch mit Aluminon bestimmt. Da zahlreiche Ionen hierbei stören, vor allem auch Eisen in Mengen über 0,2 mg, muß die Lösung vorher davon befreit werden. — *Arbeitsweise.* 1 g Stahlspäne wird mit Salpetersäure (D 1,2) behandelt, der Rückstand mit Natronlauge aufgeschlossen und beide Lösungen werden vereinigt. Die Lösung wird eingedampft, mit Salzsäure (D 1,12) aufgenommen und 2mal mit Äther ausgeschüttelt. Um die Reste von Eisen und anderen Ionen zu entfernen, elektrolysiert man die von Salzsäure befreite, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung an der Quecksilberkathode, wobei in Gegenwart von Mangan die Abscheidung des Eisens verzögert erfolgt. Etwas Mangan bleibt als MnO_4^- in Lösung, das nach der Reduktion mit 1—2 Tropfen einer Lösung von schwefliger Säure nicht stört. Die colorimetrische Bestimmung erfolgt nach den Angaben von F. Meunier und P. Flament[3] gemäß der Vorschrift von Sandell[4]. — Um den Stickstoff, der als Aluminiumnitrid vorliegt, zu bestimmen, werden verschiedene Aufschlußverfahren besprochen. Am besten eignet sich Brom in Gegenwart von Methylacetat. In ein zylindrisches Gefäß von 500 ml Inhalt, das in seinem unteren Teil in fließendes Wasser taucht, werden 2,5 g Stahlspäne und 7 ml Brom gebracht, dazu gibt man in 5 ml-Portionen 35 ml Methylacetat; die Reaktion verläuft heftig. Nach vorsichtigem Erhitzen und Abkühlen filtriert man durch einen Gooch-Tiegel, der mit 1 g besonders vorbereiteten Asbestfasern beschickt ist, wäscht mit Methylacetat und trocknet. Der Asbest mit dem Rückstand wird dann

[1] Vgl. Smith, G. F., and W. H. Curdy: Analyt. Chemistry **24**, 371 (1952); vgl. diese Z. **137**, 269 (1952/53).

[2] Rev. Métallurgie **50**, 617—623 (1953).

[3] Rev. Métallurgie **50**, 603 (1953); vgl. diese Z. **144**, 146 (1954).

[4] Sandell, E. B., Colorimetric determination of traces of metals. Interscience publishers Inc., S. 146, 156, 158. New York 1950.

nach H. Kempf und K. Abresch[1] mit 45%iger NaOH-Lösung der Destillation unterworfen. Der Einfluß der Einwirkungsdauer von Brom und Methylacetat und des Wassergehalts des Methylacetats werden untersucht, sowie Versuche über die Abhängigkeit des Aluminiumnitridgehaltes der Stähle von der Vorbehandlung werden mitgeteilt und mit Zahlen belegt. Barbara Grüttner.

H. A. Nicolas[2] empfiehlt für *die Bestimmung von Blei in Stählen* die kathodische Abscheidung aus salzsaurer Lösung. Die Analyse kann in 30 min durchgeführt werden. — *Arbeitsvorschrift.* 2 g der Probe werden in 30 ml konz. Salzsäure gelöst und mit 50 ml warmem Wasser versetzt. Nach der Filtration wird auf 200 ml verdünnt, 2 g Hydroxylammoniumchlorid zugegeben und mit rotierenden Elektroden 10 min mit 3 A elektrolysiert. G. Denk.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in Stahl beschreibt C. Artero-Soteras[3] in allen Einzelheiten die Destillation sowie die maßanalytische und colorimetrische Ammoniakermittlung[4]. H. Freytag.

Zur Phosphorbestimmung in Stahl geben C. Wadelin und M. G. Mellon[5] ein UV-spektrophotometrisches Verfahren an, bei dem die Phosphormolybdänsäure durch selektive Extraktion mit Butanol-Chloroform von den Heteropolysäuren des Arsens, Siliciums und Germaniums abgetrennt wird[6]. — *Arbeitsweise.* Etwa 50 mg Stahl mit weniger als 0,1% Phosphor, sonst eine entsprechend geringere Menge, werden genau gewogen und in 5 ml 1 : 3 verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird 2 min gekocht, mit 10 ml 2%iger Ammoniumpersulfatlösung versetzt und weitere 2 min gekocht. Nach dem Abkühlen setzt man 10 ml 1,5%ige Natriummolybdatlösung hinzu, gibt die Mischung in einen 125 ml-Scheidetrichter und fügt 10 ml einer Mischung von 1 Vol n-Butanol und 4 Vol Chloroform hinzu. Man schüttelt 1 min, läßt den Extrakt in einen 25 ml-Meßkolben ab und wiederholt die Extraktion. Nach Zugabe des zweiten Extrakts füllt man den Meßkolben mit dem Lösungsmittel bis zur Marke auf und mißt die Extinktion dieser Lösung bei 310 mμ gegen das reine Lösungsmittel in einer 1 cm-Küvette. Zur Aufstellung der Eichkurve werden je 0,0, 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 ml einer Standardlösung (0,1098 g KH_2PO_4 in 1000 ml H_2O, 1 ml = 25 μg P) mit 4,5 ml 1 : 3 verdünnter Salpetersäure versetzt und mit Wasser auf 15 ml ergänzt. Nach Zusatz von je 10 ml Natriummolybdatlösung verfährt man weiter wie oben beschrieben. — Das Verfahren eignet sich *allgemein zur Phosphatbestimmung.* 25 μg Phosphor können neben 4 mg Arsen, 5 mg Silicium oder 1 mg Germanium bestimmt werden. H. Sperlich.

L. Ikenberry, J. L. Martin and W. J. Boyer[7] bestimmen *Niob, Wolfram und Tantal in Stählen* photometrisch als Komplexe von Hydrochinon bzw. Pyrogallol.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **17**, 119 (1943); vgl. diese Z. **129**, 432 (1949).

[2] Chim. analytique **36**, 8 (1954).

[3] Inform. Quím. analít. **8**, 11—17 (1954). Lab. de CIESA, Zaragoza (Spanien).

[4] Klinger, P., u. W. Koch: Arch. Eisenhüttenwes. **10**, 463 (1937); vgl. diese Z. **126**, 390 (1943). — Kempf, H., u. K. Abresch: Arch. Eisenhüttenwes. **14**, 255 (1940); vgl. diese Z. **126**, 387 (1943). — Standard Methods of Analysis, United Steel Comp., Ltd. Sheffield. — Newlee, W. C.: J. Iron Steel Inst. **215**, 333 (1945); vgl. diese Z. **129**, 433 (1949). — Meunier, F., u. A. Demarez: Rev. Métallurgie **49**, 647 (1952); vgl. diese Z. **142**, 316 (1954).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 1668—1673 (1953). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

[6] vgl. auch N. A. Filippova und L. I. Kuznecova, Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 536 (1950); vgl. diese Z. **137**, 388 (1952/53).

[7] Analyt. Chemistry **25**, 1340—1344 (1953). Armco Steel Corp., Middletown, Ohio und Baltimore, Md. (USA).

Die Absorptionskurven der Hydrochinonkomplexe von Nb und W überschneiden sich zwar, doch liegen die Maxima so weit auseinander, daß die Bestimmung mit den beiden Wellenlängen 460 und 525 mμ möglich ist. Titan, welches mit Hydrochinon ebenfalls farbige Komplexe bildet, muß entfernt werden. Die Absorption des Tantal-Pyrogallolkomplexes, die stark von der Temperatur abhängig ist, wird bei p_H 1,8 bis 2 gemessen. Eisen, Molybdän und besonders Titan stören. — *Ausführung.* 2,00 g Substanz werden in 25 ml Salz- und Salpetersäure (1 : 1) gelöst und mit 20 ml Überchlorsäure bis zur völligen Umwandlung des Chroms in Chromsäure abgeraucht. Nach dem Verdünnen mit 125 ml Wasser gibt man 50 ml einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure und 5 ml Salzsäure hinzu, scheidet durch kurzes (5 min) Kochen Nb, W und Ta ab, läßt noch 30 min bei 65° C stehen, filtriert, wäscht mit Salzsäure (2 + 98) und glüht den Rückstand nicht über 750° C. Das Oxydgemisch wird nach dem Erkalten mit 1 ml Überchlorsäure, 10 ml Schwefelsäure (1 : 1) und 1 ml 48%iger Flußsäure aufgenommen. Man raucht bis zur SO_3-Entwicklung auf etwa 3 ml ab, verdünnt mit 150 ml Salzsäure (2 + 98), gibt wieder 50 ml gesättigte Schwefligsäurelösung hinzu, hydrolisiert durch kurzes Kochen ein zweites Mal und läßt ebenfalls 30 min bei 65° C stehen. Das bei höchstens 750° C geglühte Oxydgemisch wird mit 5 g $NaHSO_4$ aufgeschlossen und nach dem Abkühlen nochmals mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure bis zum klaren Fluß erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit 20 ml Ammoniumoxalatlösung (40 g/l) aufgenommen und die klare Lösung in einem 100 ml-Meßkolben mit Ammonoxalatlösung zur Marke aufgefüllt (Lösung A). — *Zur Bestimmung von Tantal* werden 50 ml Abnahme in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml Phosphorsäure (1 + 3) und dann unter Schütteln mit 20 ml einer frisch bereiteten Lösung von Pyrogallol (50 g/100 ml) versetzt und mit Ammoniumoxalatlösung zur Marke aufgefüllt. Bei 30° ± 1° C läßt man die Farbe sich 10 min entwickeln und mißt dann bei 430 mμ. Eine Korrektur ist für den Blindwert anzubringen, den man dadurch erhält, daß man mit sämtlichen Reagenzien die gleiche Operation durchführt. Ferner muß für je 1% Nb eine Korrektur von 0,01%, für je 1% W von 0,025% angebracht werden. — *Um Niob und Wolfram* zu ermitteln, werden 5 ml der Lösung A mit 10 ml Schwefelsäure, 1 ml Phosphorsäure (1 + 3) und 10 ml Salpetersäure versetzt. Man erhitzt bis zum Entweichen von SO_3-Nebeln, gibt dann 1 Tropfen $SnCl_2$-Lösung [30 g Zinnchlorid in 100 ml Salzsäure (1 + 4)] und 50 ml Hydrochinonlösung (6 g in 100 ml konz. Schwefelsäure) hinzu, füllt im Meßkolben mit Hydrochinonlösung zu 100 ml auf und läßt 10 min bei 30 ± 1° C stehen. Die Absorptionsmessung wird mit mindestens 10 ml bei 460 und 525 mμ ausgeführt. Mit den Reagenzien muß ein Blindwert bestimmt werden. Die Eichkurven werden mit bekannten Mengen der genannten Elemente aufgestellt. G. Denk.

Chrom in Temperguß bestimmen R. Leo und G. Brylka[1] nach dem Diphenylcarbazidverfahren, das für betriebliche Zwecke genügend genau ist. Chrom(III) wird dabei in sodaalkalischer Lösung zu Chrom(VI) oxydiert, überschüssiges $KMnO_4$ mit Methylalkohol reduziert. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wird die zu untersuchende Lösung mit Diphenylcarbazidlösung versetzt. Mit einem 2. Ansatz, jedoch ohne die chromhaltige Lösung, wird dann die Menge an Dichromatlösung festgestellt, die notwendig ist, um mit dem 1. Ansatz Farbgleichheit zu erzielen. — *Arbeitsvorschrift.* 0,3 g der Probe löst man in 10 ml Schwefelsäure (1 : 3), oxydiert mit konz. Salpetersäure und verkocht die nitrosen Gase. Nach Verdünnen mit 20 ml dest. Wasser macht man mit kaltgesättigter Natriumcarbonatlösung schwach alkalisch, gibt 1%ige $KMnO_4$-Lösung bis zur Rotfärbung zu und erhitzt. Bei Entfärbung erfolgt erneuter Zusatz von $KMnO_4$-Lösung. Nach 5minutigem

[1] Chem. Techn. **4**, 402—404 (1952). GUS, Leipziger Eisen- und Stahlwerke.

Kochen fügt man tropfenweise Methylalkohol zu, bis die über dem Eisenniederschlag stehende Lösung farblos erscheint, füllt in einem 200 ml-Meßkolben zur Marke auf und filtriert. 10 ml des klaren Filtrats (bei Chromgehalten von oder unter 0,1% 50 ml Filtrat) werden in einem 100 ml-Meßzylinder mit Glasstopfen mit 20 ml Schwefelsäure (1 : 3) angesäuert und dann mit 5 ml 0,2%iger methylalkoholischer Diphenylcarbazidlösung versetzt. Nach etwa 30 sec wird auf 100 ml aufgefüllt. In einem zweiten, gleichen Meßzylinder werden 10 ml Wasser, 20 ml Schwefelsäure und 5 ml Diphenylcarbazidlösung zusammengegeben und mit Wasser auf etwa 85 ml verdünnt. Man titriert nun solange mit Kaliumdichromatlösung (1 ml ~ 0,01% Cr) bis in beiden Zylindern etwa der gleiche rotviolette Farbton herrscht. Nach 30 sec füllt man bis knapp zur 100 ml-Marke auf und läßt, falls es zur Erzielung der Farbgleichheit erforderlich ist, noch etwas Kaliumdichromatlösung zutropfen.

H. Schmidt.

A. Vioque-Pizarro und H. Malissa[1] schlagen vor, *den mikrochemischen Molybdännachweis mit Gossypol*[2] für den direkten Molybdännachweis *in Stahl* anzuwenden. Die absolute Empfindlichkeit „pDa"[3] beträgt 5,5, die praktische Empfindlichkeit „pDr"[3] wird nur bei Gegenwart von PO_3^{3-} in 100fachem Überschuß auf 5,0 und bei Gegenwart von Sn^{4+} in 1000fachem Überschuß auf 4,3 herabgesetzt. In Gegenwart von Wasserstoffperoxyd versagt der Nachweis vollständig. Man kann mit Hilfe der angegebenen Arbeitsmethode bis zu 0,1% Mo in Stahl direkt feststellen. – *Arbeitsweise.* 1 Tropfen 8 n Salpetersäure läßt man auf die gereinigte Stahloberfläche 2—5 min einwirken, nimmt den Tropfen mit einer Capillarpipette auf und bringt ihn auf ein 5 × 5 cm großes Stück Filtrierpapier (Sch. & Sch. Nr. 601), so daß der Tropfen durch die Capillarwirkung des Papiers aus der Pipette herausgesaugt wird. Nach Zugabe von 10 Tropfen, maximal 0,5 ml 8 n Salpetersäure jeweils auf die Mitte des Fleckes wandert Eisen in die äußeren Bezirke des Fleckes. Hierauf bringt man so viel 0,1%ige alkoholische Gossypollösung auf die Mitte des Fleckes, daß ein etwa 1 cm großer gelber Kreis entsteht, trocknet bei 60° C und erhält bei Anwesenheit von Molybdän rosarote bis purpurne Flecke in der Mitte. Bei geringen Molybdängehalten verblassen die Flecke nach 24 Std. Chrom-Nickelstähle vom V2A-Typ löst man in Königswasser, dampft zur Trockne ein, löst den Rückstand in 0,5 ml 8 n Salpetersäure und verfährt weiter wie angegeben. Zur sicheren Entfernung von Fe wäscht man auf dem Filter mit der doppelten Menge Salpetersäure.

K. Brodersen.

R. Suárez-Acosta[4] überprüft einige *Verfahren zur potentiometrischen Molybdänbestimmung in Stählen.* Bei der Titration mit $SnCl_2$-Lösung nach W. Trebiatowski[5] ergibt sich nur dann ein scharfer Endpunkt, wenn die Lösung 50 ml konz. Salzsäure auf 100 ml Flüssigkeit enthält und wenn sie außerdem mit KCl gesättigt ist. — Die Titration mit Chrom(II)-salz erreicht zwar nicht die Schärfe der Bestimmung von Mn, Cr oder V mit diesem Reduktionsmittel, doch kann das Verfahren kaum für Cr- und V-haltige Stähle empfohlen werden. Man löst den Stahl in Salzsäure, oxydiert mit Natriumperoxyd in Na_2CO_3-Lösung, filtriert vom Eisen(III)-hydroxyd ab, bringt das Filtrat auf eine Konzentration von 30% freier Schwefelsäure und

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 396–399 (1953). Techn. Hochsch. Graz.

[2] Vioque-Pizarro, A., Anal. chim. Acta **6**, 105 (1952); vgl. diese Z. **138**, 119 (1953).

[3] Malissa, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 33 (1951); vgl. diese Z.; **135**, 297 (1952).

[4] Inform. Quím. analít. **8**, 31—41 (1954). Inst. Hierro. Acero. C.S.I.C., Madrid.

[5] Diese Z. **82**, 45 (1930).

titriert. Die Resultate sind genau. — Bei der Bestimmung nach R. KLINGER, E. STENGEL und W. KOCH[1] in Gegenwart von Mn, Cr und V erhielt Verf. keine zufriedenstellenden Werte. IRMGARD SCHWEITZER.

Für die photometrische Bestimmung des Molybdäns im Stahl empfiehlt K. PROTIVA[2] das Verfahren von F. VOLLMERT und A. KÖNIG[3], bei welchem der rot gefärbte Molybdänkomplex mit Rhodanid und $SnCl_2$ *in salpetersaurer Lösung* erzeugt wird. Die Salpetersäure verhindert die Weiterreduktion des Molybdäns durch $SnCl_2$ zu niederen Wertigkeitsstufen und bewirkt dadurch eine Stabilisierung der rotbraunen Farbe, die bei Schutz vor direktem Tageslicht mehrere Stunden unverändert bleibt. Für die verschiedenen Stahlsorten werden besondere Arbeitsvorschriften gegeben. — *Übliche Stähle* (mit weniger als 0,5% Mo): Man löst 1 g Probe in 20 ml eines Gemisches von 2 Liter Salpetersäure (1 : 1) und 100 ml Schwefelsäure (1 : 3), verkocht die Stickoxyde, verdünnt mit 20 ml Wasser und oxydiert kochend mit 15 ml 1,5%iger $KMnO_4$-Lösung. Nach Zerstörung des Permanganatüberschusses mit 10—15 ml Eisen(II)-sulfatlösung neutralisiert man die klare Lösung mit Lauge, gießt in 120 ml heiße Natronlauge (640 g NaOH in 4 Liter Lösung), kühlt rasch, füllt zur Marke (500 ml) auf und filtriert. Zu 20 ml des Filtrates fügt man 10 ml Salpetersäure (1 : 1), 10 ml 10%ige KSCN-Lösung und 10 ml 3%ige $SnCl_2$-Lösung in Salzsäure (1 : 3) und photometriert (Wellenlänge nicht angegeben). Die Eichkurve wird für Mo-Konzentrationen von 0,05–0,50% Mo angelegt. — Von *legierten vanadinhaltigen Stählen* löst man 1 g in 30 ml Schwefelsäure, oxydiert mit 20 ml Salpetersäure (1 : 1), kocht, oxydiert mit $KMnO_4$-Lösung, entfernt den Überschuß mit $FeSO_4$-Lösung und gibt von dieser noch 30 ml im Überschuß zu. Hierauf neutralisiert man und verfährt weiter wie oben. — *Schnelldrehstähle.* 0,5—1 g Probe (je nach Mo-Gehalt) werden in 40 ml einer Lösung von 150 g sekundärem Natriumphosphat in 2,5 Liter Wasser und 500 ml konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird mit 20 ml Salpetersäure (1 : 1) versetzt und weiterbehandelt wie oben. — Von *Sonderstählen mit hohem Mo-Gehalt* übergießt man 0,25 g Probe mit 10 ml Salpetersäure (1 : 1), erhitzt zum Sieden, gibt tropfenweise 10 ml Salzsäure zu und beläßt auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung. Dann verdampft man mit 10 ml Schwefelsäure (1 : 1) bis zum Rauchen, löst den Rückstand in Wasser, oxydiert mit Permanganat und verfährt weiter wie oben. Die Eichkurve wird für Mo-Gehalte von 1,0—3,0% Mo angelegt. — Die Analysendauer beträgt bei den gewöhnlichen Stählen 12—15 min, bei den hochlegierten Proben 20—30 min.
A. KURTENACKER.

Für die Molybdänsulfidfällung bei Bestimmungen in Stahl und Ferromolybdän schlägt H. N. RÂY[4] die Anwendung von *Ammoniumthiosulfat* und *Natriumhypophosphit* anstelle der üblichen Druckfällung mit Schwefelwasserstoff vor. Die salzsaure Molybdänlösung wird in der Siedehitze mit 10%iger Ammoniumthiosulfatlösung versetzt. Dabei bildet sich sofort eine rotbraune Fällung, die bei Zugabe von 10%iger Natriumhypophosphitlösung schwarz wird und sich rasch absetzt. Das gut filtrierbare Molybdänsulfid wird zwischen 550° C und 575° C geglüht und als MoO_3 ausgewogen. Kupfer, Quecksilber, Wismut, Blei, Arsen, Zinn und Antimon und andere Metalle stören. Die Originalarbeit enthält ausführliche Arbeitsvorschriften.
K. BRODERSEN.

---

[1] Techn. Mitt. Krupp **3**, 41 (1935); vgl. diese Z. **114**, 225 (1938).
[2] Chem. Listy **48**, 779—781 (1954) [Tschechisch]. Poldihütte, Kladno (ČSR).
[3] Stahl u. Eisen **1943**, 791.
[4] Analyst (London) **78**, 217—219 (1953). Indian Ordnance Deptm., Ichapore, Bengal (Indien).

Für die polarographische Bestimmung hoher Gehalte an Nickel und Kobalt im Stahl und in Speziallegierungen gibt K. Protiva[1] eine verbesserte Arbeitsvorschrift, die die Bestimmungsdauer gegenüber den bisherigen Verfahren[2] bedeutend abkürzt. — *Ausführung.* Man erhitzt 0,1 g Probe mit 5 ml Salpetersäure (1 : 1) zum Sieden, fügt 5 ml Salzsäure (1 : 1) zu, verdampft nach vollständiger Auflösung zur Trockne und erhitzt vorsichtig stärker, bis braune Stickoxyddämpfe erscheinen. Dann löst man den Rückstand in 5 ml konz. Salzsäure, verdünnt etwas mit Wasser und fügt 0,25 g Hydrazinsulfat zu. Hierauf verdampft man nochmals zur Trockne und erhitzt bis zur Entwicklung weißer Dämpfe. Man löst in 3 ml Salzsäure (1: 1) unter Erwärmen, verdünnt mit 50 ml Wasser und überträgt in einen 100 ml-Meßkolben. Hier werden Fe, Cr, Ti und andere Metalle mit 5 ml Pyridin gefällt, hierauf gibt man 3 g NH_4Cl und 5 ml 1%ige Gelatinelösung zu, ergänzt mit Wasser zur Marke und filtriert. Das Filtrat wird an der Luft polarographiert. Nacheinander treten die Wellen von Nickel (etwa ab 0,5 V) und von Kobalt (ab 0,8 V) auf. Gleichzeitig prüft man eine Standardprobe ähnlicher Zusammensetzung auf die gleiche Art und vergleicht die Stufenhöhen mit denen der zu untersuchenden Probe. Die Analysendauer beträgt 45—50 min. In Proben mit 10—13% Ni — Co sind die Resultate auf — 0,30% genau. H. Kurtenacker.

Für die photometrische Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-Salz in Gegenwart von Eisen empfehlen J. N. Pascual, W. H. Shipman und W. Simon[3] die Maskierung des Eisens mit einer konzentrierten Kaliumfluoridlösung. Die Eichkurve entspricht dem Lambert-Beerschen Gesetz besser als in Abwesenheit von Fluorid. Bis zu 300 mg Fe können anwesend sein, ohne die Co-Bestimmung zu stören. Auch Kupfergehalte bis zu 400 µg/25 ml und Permanganat bis zu 800 µg/25 ml wirken nicht störend. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte wird bei Co-Gehalten von weniger als 20 µg/25 ml mit ± 2%, bei mehr als 30 µg 25 ml mit weniger als ± 1% angegeben. Die Methode wird zur *Co-Bestimmung im Stahl, in Mineralien und in Wasser* empfohlen. — *Ausführung.* Eine entsprechende Einwaage einer kobaltoxydhaltigen Probe wird mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, andere Proben werden in Säure gelöst und anschließend wird neutralisiert. Dann fügt man 2—3 Tropfen Brom zu und kocht so lange, bis keine Bromdämpfe mehr entweichen. Nach Zugabe von 2 ml 33%iger Natriumacetatlösung wird tropfenweise mit 33%iger Kaliumfluoridlösung versetzt, bis die braungelbe Färbung des Fe^{III}-Acetates verschwunden ist, worauf noch 2—3 Tropfen im Überschuß folgen. Nun fügt man 1—2 Tropfen konz. Salzsäure und 1 ml 0,5%ige Nitroso-R-Salzlösung zu und erhitzt zum Sieden. Sollte die Lösung grün werden, so ist noch Fe^{II}-Ion vorhanden; die Oxydation mit Brom ist zu wiederholen und nochmal 1 ml Reagenslösung zuzufügen. Nach Zugabe von 1 ml konz. Salpetersäure wird von etwa vorhandenen Niederschlägen abfiltriert oder zentrifugiert. Anschließend wird die Lösung auf 20° C abgekühlt und in einem 25 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Die rote Färbung wird bei 525 mµ gegen einen Chemikalienblindansatz gemessen. Die Eichkurve wird mit Kobalttestlösung (0—70 µg Co/25 ml) unter Zusatz von 200 µg Fe oder auch mehr unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. H. Pohl.

Der bekannte Aufschluß von Weißmetallen mit Chlor wird von E. Bishop[4] als einfaches Verfahren zur quantitativen Abtrennung des Kupfers und Zinks von

[1] Chem. Listy **48**, 778—779 (1954) [Tschechisch]. Poldihütte, Kladno (ČSR).

[2] Lingane, J. J., and H. Kerliner: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 77 (1941).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1830—1832 (1953). U.S. Naval Radiological Defense Lab., San Francisco, Calif. (USA).

[4] Analyst (London) **78**, 61—62 (1953). King's College, Univ. Durham, Newcastleon-Tyne (England).

Zinn und Antimon empfohlen. Aus den Beleganalysen ist ersichtlich, daß die nach der vorgeschlagenen Methode erhaltenen Werte mit den tatsächlichen Zinn-, Antimon-, Blei- und Kupfergehalten sehr gut übereinstimmen. — *Arbeitsvorschrift.* Das mit 5%iger NaOCl-Lösung gereinigte, mit konz. Schwefelsäure getrocknete Chlor strömt durch eine leere, als Tropfenfänger dienende Waschflasche in das leicht geneigte Reaktionsrohr und von da durch ein Auffanggefäß und einen vorgelegten leeren ERLENMEYER-Kolben in ein Gefäß mit verdünnter Natronlauge, in welchem etwaige Reste von Chloriden zurückgehalten werden. Tropfenfänger, Reaktionsrohr und ERLENMEYER-Kolben werden bei 120° C getrocknet, noch heiß an die Waschflaschenreihe angeschlossen und mit einem schnellen Chlorstrom bis zum Erkalten ausgespült. Die gepulverte Probe wird in einem Porzellanschiffchen in das Reaktionsgefäß eingeführt, während das Auffanggefäß mit flüssiger Luft oder Kohlensäureschnee Aceton gekühlt wird. Proben mit hohem Zinngehalt reagieren schon in der Kälte, die flüchtigen Antimon- und Zinnchloride kondensieren am Ende des Reaktionsrohres. Die Reaktion wird durch vorsichtiges Erhitzen zu Ende geführt, ein Überhitzen ist zu vermeiden, da dabei Eisen(III)-chlorid übergehen kann. Nach beendeter Reaktion läßt man im Chlorstrom abkühlen, füllt in den leeren ERLENMEYER-Kolben 50 ml 4%ige Natronlauge, entfernt die Kühlung und destilliert unter leichtem Erwärmen bei langsamem Chlor- oder Stickstoffstrom die Chloride in die alkalische Lösung über. Das Einleitungsrohr wird ausgewaschen und die Acidität der Lösung mit Salzsäure auf 4 n eingestellt. Die Antimonbestimmung erfolgt nach der Reduktion mit Sulfit durch eine Bromattitration, die Zinnbestimmung nach Reduktion mit metallischem Antimon durch Jodtitration. Der Rückstand im Schiffchen wird mit Wasser ausgelaugt, das Reaktionsrohr ausgespült und in dieser Lösung werden Blei als Sulfat, Kupfer elektrolytisch bestimmt und Zink wird nach Fällung als Mercurithiocyanat mit Jodat titriert. Möglicherweise vorhandenes Eisen, Cadmium und Wismut befinden sich ebenfalls in dieser Lösung.

H. SCHMIDT.

Ein photometrisches Schnellverfahren zur Kupferbestimmung in Weißmetall beschreibt H. WIEDMANN[1]. Die Abtrennung von Zinn und Blei ist nicht erforderlich, auch Eisen stört nicht. Jedoch darf nicht mehr als 1% Nickel in der Probe enthalten sein. Noch 0,01% Kupfer läßt sich in 7—8 min bestimmen. — *Ausführung.* 0,5 g Legierungsspäne löst man im 250 ml-Meßkolben in 15 ml Salzsäure (D 1,19) und der zur Lösung nötigen Tropfenzahl Salpetersäure (D 1,4), verdünnt auf etwa 250 ml, gibt 30 ml eines Gemisches aus 40 g Weinsäure, 130 ml Wasser und 80 ml Ammoniak hinzu sowie weiterhin noch 30 ml Ammoniak (D 0,91). Man kühlt auf 20° C ab, füllt zur Marke auf, colorimetriert in 50 mm-Küvetten bei 570 mμ (Elko II, Filter S 57) gegen einen ebenso behandelten Blindansatz, und entnimmt den Cu-Wert einer Eichkurve, die mit bekannten Mengen Kupfer unter Zusatz von Sn und Sb aufgestellt wurde.

K. BRODERSEN.

Die spanlose Eisenbestimmung in Kupferlegierungen wird von I. I. KALINIČENKO[2] auf Grund der Reaktion mit Dimethylglyoxim in saurem Medium durchgeführt. Versetzt man die Lösung von zweiwertigem, durch Reduktion mit Zinnchlorid erhaltenem Eisen mit 1%iger Dimethylglyoximlösung in 5%iger Natronlauge und stellt man dann auf eine Acidität von $p_H > 4{,}8$ ein, so entsteht eine schmutzigrote Färbung, die auch bei weiterer Zugabe von Säure bis p_H 2 und niedriger nicht verschwindet, sondern in eine beständige rote oder bei sehr geringen Mengen Eisen in eine rosa Färbung übergeht. Bei Verwendung von schwefliger Säure oder Hydra-

[1] Z. Metallkunde **45**, 379 (1954). Hohenzollernsche Hüttenverw., Lauchertal.

[2] Ž. anal. Chim. **8**, 110—113 (1953) [Russisch]. Polytechn. Inst. von Ural, Sverdlovsk (UdSSR).

zinsulfat als Reduktionsmittel werden keine befriedigenden Resultate erhalten, da dann die entstehende Färbung in saurem Medium unbeständig ist. Die Empfindlichkeit der Reaktion von Eisen mit Dimethylglyoxim in saurem Medium beträgt $5 \cdot 10^{-7}$ g/ml Eisen, sie entspricht also derjenigen der Rhodanidreaktion. Die Farbintensität unterliegt dem Beerschen Gesetz bis hinauf zu einem Eisengehalt von $5 \cdot 10^{-4}$ g/ml. — *Arbeitsweise.* Man bringt auf die gereinigte Oberfläche der Legierung 2 oder mehr Tropfen Salpetersäure (1 : 1), überführt nach beendeter Reaktion die Lösung in ein Reagensglas, wäscht die Oberfläche 2—3mal mit je 2—3 Tropfen Wasser unter Zugabe von 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und erwärmt die Lösung bis zum Sieden. Zur heißen Lösung werden ungefähr 0,05 g trockenes Cadmiumsulfid zur Trennung von Kupfer zugegeben. Der Sulfidniederschlag wird durch ein 3—4 cm weites Filter filtriert, 2—3mal mit heißem Wasser gewaschen und das Filtrat mit Wasser auf 10 ml verdünnt. 1—3 ml der erhaltenen Lösung werden mit 2 Tropfen konz. Salzsäure, 3 Tropfen Zinn(II)-chloridlösung und 3 Tropfen 20%iger Seignettesalzlösung zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reduktion fügt man 10 Tropfen Dimethylglyoximlösung, 5 Tropfen 20%ige Natronlauge und unter Mischen 5—7 Tropfen konz. Salzsäure bis zum Auflösen des Niederschlages zu. In gleicher Weise werden die Standardproben bearbeitet. Die Farbintensität der erhaltenen roten Lösung wird mit der der Standardproben verglichen. Die notwendigen Verdünnungen erfolgen mit Wasser. Die Analysendauer einer Probe beträgt 15—20 min, bei Serienbestimmungen 10—15 min. Die Ergebnisse stimmen mit denen der volumetrischen Methode gut überein. A. Trofimow.

Eine Methode zur polarographischen Bestimmung metallischer Verunreinigungen in Calciummetall mit einem Randles-Kathodenstrahlpolarographen[1] haben G. F. Reynolds, H. I. Shalgosky und T. J. Webber[2] im Anschluß an frühere Messungen in 5 m Calciumchloridlösung[3] angegeben. — Zur Vorbereitung der Analyse werden 50 g der Probe in kleinen Mengen in 100 ml Wasser gegeben, es wird von Zeit zu Zeit mit Eis gekühlt und das gebildete Hydroxyd durch Zugabe von 10 m Salzsäure jeweils gelöst. Schließlich wird mit der gleichen Säure auf 250 ml aufgefüllt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, ausfallendes Hydroxyd wird mit 5 ml-Portionen 10 m Salzsäure immer wieder gelöst, dann wird mit 0,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd 5 min gekocht. Nach Stehen über Nacht wird filtriert und der Niederschlag samt Filter bei heller Rotglut verascht. Die Asche wird mit 2 ml 12 m Überchlorsäure unter Erhitzen am Rückflußkühler gelöst, es wird abgekühlt, auf 20 ml verdünnt, 2 min mit 0,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd gekocht und dem Filtrat zugegeben. Alles wird dann auf 500 ml aufgefüllt.

Zur *Bestimmung von Cu und Cr* werden 20 ml der Lösung vorsichtig zweimal bis zur Krustenbildung (etwa 5 ml) eingedampft und nach Zugabe von 2,0 ml 0,5 m Salzsäure bis zur völligen Auflösung erwärmt. Nach Auffüllen auf 10 ml wird die Lösung mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und polarographiert. Die Spitzenhöhe des Kupfers wird bei — 0,35 V (Beginn des Polarogramms bei — 0,1 V gegen die Bodenelektrode[4], anschließend am bei — 0,2 V beginnenden Polarogramm die Spitzenhöhe zwischen — 0,55 und — 0,60 V gemessen, welche den Cr-, Ni- und Pb-Gehalt anzeigt.

[1] Reynolds, G. F., and H. M. Davis, Analyst (London) **78**, 314 (1953); vgl. diese Z. **141**, 433 (1954).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 192—200 (1954). Chem. Inspector., Min. of Supply, Kidbrooke, London.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 558 (1953); **9**, 91 (1953); vgl. diese Z. **141**, 440, 441 (1954).

[4] Der Beginn des Polarogramms wechselt aus apparativen Gründen.

Zur *Cd-, Pb- und Mn-Bestimmung* werden 20 ml der Lösung eingedampft, dann aber nur mit 2,0 ml Wasser in der Wärme gelöst und auf 10 ml aufgefüllt. 4,0 ml dieser Lösung werden mit 0,50 ml 0,1 m Natriumacetatlösung, 0,25 ml 0,1 m Natronlauge und 0,25 ml Wasser versetzt, mit Stickstoff behandelt und bei — 0,2 ml beginnend polarographiert. Bei — 0,55 V wird die Spitzenhöhe der Bleistufe gemessen. Beginnt man das Polarogramm bei — 0,50 V, so kann die Cd-Spitzenhöhe bei — 0,8 V gemessen werden, und schließlich mit dem Beginn des Polarogramms bei — 1,1 V auch die Mn-Spitzenhöhe bei — 1,45 V.

Die quantitative Auswertung erfolgt an Eichaufnahmen. Die Grundlösung hierzu wird aus 125 g reinem Calciumcarbonat hergestellt, das in 250 ml 10 m Salzsäure gelöst, mit 0,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd 5 min zum Sieden erhitzt und auf 500 ml aufgefüllt wird[1]. Zu je 20 ml der Grundlösung werden bekannte Mengen der verschiedenen Kationen zugesetzt und entsprechend der Vorschrift polarographiert. Die Spitzenhöhen sind der Konzentration proportional, bei Cd bis hinab zu 10^{-6} m Lösung. Die Analyse von Calcium-Metallproben mit 5—50 mg% Cu, 5—20 mg% Pb, 5—50 mg% Cr, 5—10 mg% Cd und 10—100 mg% Mg nebeneinander (5 bis 20 mg% Ni wurden gesondert bestimmt) gelingt je nach Gehalt mit einem Durchschnittsfehler von maximal 2,6 mg% und minimal einigen zehntel mg%.

G. F. Reynolds und H. I. Shalgosky[2] entwickelten auch eine polarographische Methode zur *Analyse des beim Auflösen des Calciummetalls in Salzsäure unlöslichen Anteils*, der vor allem Mn, Cu, Cr und Fe enthält. Ausgehend von 50 g Metall wird die Lösung in 10 m Salzsäure (> 250 ml) nach dem Kochen mit 0,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd über Nacht stehen gelassen, filtriert und dann der Niederschlag verascht. Am Rückfluß wird der Niederschlag dann in 2,0 ml 12 m Überchlorsäure gelöst, von etwa abgeschiedener Kieselsäure abfiltriert, mit 6 ml 2 m Natronlauge und einer Mischung aus je 5 ml 15%iger Mannitlösung und 10 m Natronlauge versetzt und schließlich auf 25 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wird nach Behandeln mit Stickstoff von — 0,4 bis — 1,7 V gegen eine Quecksilbersulfatelektrode und bei einer Tropfzeit von etwa 6 sec ($m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}7\ mg^{2/3}sec^{-1/3}$) polarographiert. Mittels Eichpolarogrammen werden die Stufen von Mn, Cu, Cr und Fe bei $E_{1/2}$ — 0,78, — 1,0, — 1,2 bzw. — 1,5 V ausgewertet. K. Cruse.

Die Bestimmung von Zirkonium in Aluminiumlegierungen führen R. A. Papucci, D. M. Fleishman und J. J. Klingenberg[3] mit Hilfe von Mandelsäure bzw. deren Hologenderivaten aus. *Vorschrift 1. Zirkonbestimmung in Aluminiumlegierungen mit weniger als 0,75% Si*: 3—5 g der Probe werden mit etwa 20 ml Salzsäure (1 : 1) gelöst, nach der Auflösung fügt man 25 ml Wasser hinzu, kocht kurze Zeit und filtriert durch Papier. Das Filtrat wird auf 75 ml gebracht; die Säurekonzentration soll höchstens etwa 15% betragen. Man fällt mit 18 ml einer 0,1 m Lösung von p-Brom- oder p-Chlormandelsäure, wenn der Zirkongehalt bis zu 0,1% beträgt; bei höheren Gehalten benutzt man entsprechend mehr Fällungsmittel. Man erwärmt 20 min auf 80—85° C, filtriert nach dem Abkühlen durch Whatman Nr. 40 Filterpapier, wäscht 10mal mit dest. Wasser und verglüht zu ZrO_2. Bei Gebrauch von Mandelsäure als Reagens löst man die Probe in 35 ml Salzsäure 1 : 2, füllt nach dem Filtrieren auf 100 ml auf und fällt entsprechend der Zirkonmenge mit einer gesättigten Mandelsäurelösung. Man filtriert mit Hilfe von etwas Filterschleim, wäscht den Niederschlag mit warmer Mandelsäurelösung, die 3% Salzsäure enthält und verglüht zu ZrO_2. *2. Zirkonbestimmung in Legierungen, die mehr als 0,75% Si enthalten:*

[1] Von dieser Lösung sind auch Leerproben zu analysieren.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 273—280 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1758—1760 (1953). F. C. Broeman Co. und Xavier Univ., Cincinnati, Ohio (USA).

2 g der Probe werden durch Zugabe von 5 g NaOH in Plätzchen und etwa 20 ml Wasser gelöst. Man fügt 10 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung anteilweise hinzu, kocht 10 min, verdünnt auf 150 ml und filtriert den hauptsächlich aus Zirkonoxydhydrat bestehenden Niederschlag durch Whatmanfilterpapier Nr. 31. Man wäscht mit warmem Wasser und löst den Niederschlag mit warmer Salzsäure (1 : 3). Man verdünnt dann nach gegebenenfalls erneutem Filtrieren auf ein Endvolumen von 200 ml, der Säuregehalt soll 12,5—20% betragen. Mit 25 ml 0,1 m p-Brom- oder p-Chlormandelsäure fällt man das Zirkon und behandelt den Niederschlag wie schon beschrieben weiter. Die nach diesen Methoden erzielten Ergebnisse sind gut, besser als die durch Fällung mit Phosphat erhaltenen. *Das Prinzip der gleichzeitigen Bestimmung von Zirkon und Silicium in hochsiliciumhaltigen Legierungen* ist folgendes: Die Probe wird mit NaOH-Plätzchen und Wasser gelöst, mehrmals zu Sirupdicke eingedampft und mit Wasserstoffperoxyd oxydiert. Dann gibt man die Lösung in eine Mischung von Schwefelsäure und Phosphorsäure und scheidet die Kieselsäure nach Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure durch Abrauchen ab. Man filtriert, wäscht mit Wasser und heißer gesättigter Ammoniumsulfatlösung um Bleisulfat zu entfernen, glüht den Rückstand im Platintiegel, raucht die Kieselsäure mit Schwefelsäure und Flußsäure ab und erhält aus der Differenz des Gewichts den Gehalt an Kieselsäure. Der Rückstand wird durch Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen, mit Schwefel- oder Salzsäure gelöst und diese Lösung mit den Originalfiltraten der Kieselsäureabscheidung vereinigt. Hierin bestimmt man das Zirkon mit Halogenmandelsäure wie oben beschrieben. Barbara Grüttner.

Für die direkte photometrische Bestimmung von Eisen, Kupfer und Titan in Tantal und Tantaloxyd verwenden J. Hastings, T. A. McClarity und E. J. Broderick[1] die Eigenschaft von Tantal (und Niob), mit Tartraten und Oxalaten wasserlösliche, stabile Komplexe zu bilden, neben denen die photometrische Bestimmung von Eisen, Kupfer und Titan nach bekannten Verfahren möglich ist. Für die *Eisen- und Kupferbestimmung* wird das Tantal in Fluß- und Salpetersäure gelöst, die Säuren werden weitgehend abgedampft und der Rückstand mit einem Überschuß von Weinsäure versetzt. Nach Reduktion mit Hydroxylamin wird das *Eisen* als o-Phenanthrolinkomplex bei 508 mμ photometriert. *Kupfer* wird in einer neuen Einwaage als Diäthyldithiocarbaminatkomplex (in Tetrachlorkohlenstoff) bei 435 mμ bestimmt. Für die *Titanbestimmung* wird das Tantal an der Luft zu Oxyd verbrannt, mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen und mit gesättigter Ammoniumoxalatlösung aufgenommen. Nach Zusatz von Perhydrol gelangt die gelbe Lösung von Peroxytitanylsulfat bei 390 mμ zur Messung. — Anwendungsbereich der Methode: 0,002% bis 0,03% Eisen; 0,000% bis 0,016% Kupfer und 0,004% bis 0,07% Titan neben 100% Tantal. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ergibt sich aus den mitgeteilten Analysenergebnissen zu etwa $\pm$ 5% des jeweils bestimmten Metallgehaltes. Die Arbeit enthält Angaben über die Eisen- und Titangehalte verschiedener, von den Verf. analysierter Tantal- und Tantaloxydproben. Alle Proben waren frei von Kupfer. H. Zettler.

Zur Bestimmung von Magnesium und Aluminium in Titanmetall empfiehlt J. A. Corbett[2] die vorhergehende Abtrennung durch Fällung mit Kupferron und Extraktion mit Chloroform. Das Aluminium wird dann *colorimetrisch mit Aluminon*, das *Magnesium gravimetrisch als Magnesiumammoniumphosphat* bestimmt. —

[1] Analyt. Chemistry **26**, 379—381 (1954). General Electric Co., Pittsfield, Mass. (USA).

[2] Analyst (London) **78**, 20—24 (1953). Commonw. Scient. Ind. Res. Org., Univ. Melbourne, Victoria (Australien).

Ausführung. Man löst 0,5 g Titanmetall (Späne oder Pulver) durch Kochen in 30 ml 5 n Salzsäure, ergänzt die verdampfte Lösung bis zu einem Volumen von 20 ml mit konz. Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf etwa 100 ml. Hierauf fügt man 2 g Ammoniumchlorid zu, kühlt auf 10° C ab und schüttelt in einen 500 ml-Scheidetrichter heftig mit 80 ml 9%iger wäßriger, filtrierter Kupferronlösung, bis sich der Niederschlag gut zusammengeballt hat. Nach 5 min gibt man 50 ml Chloroform zu, schüttelt wieder 1 min und zieht nach der Phasentrennung den Chloroformextrakt ab. Man wiederholt die Extraktion mit je 25 ml Chloroform, bis beide Phasen farblos sind. Die wäßrige Phase wird filtriert und zur Trockne eingedampft. Man bringt den Rückstand mit 20 ml Wasser in Lösung und stellt mit verdünnter Salzsäure und Ammoniak auf p_H 3,5 ein (Glaselektrode!). Nun kühlt man auf 10° C ab, überführt die Lösung in einen Scheidetrichter, setzt 2 ml 9%ige Kupferronlösung hinzu, schüttelt 1 min und läßt 5 min absitzen. Anschließend extrahiert man das Aluminiumkupferronat mit 10 ml Chloroform durch 1 min langes Schütteln und zieht den Extrakt nach dem Absetzen der Phasen in eine Platinschale ab. Man wiederholt die Extraktion 3mal mit 10 ml-Portionen Chloroform. — *Zur Bestimmung des Aluminiums* werden die vereinigten Extrakte zur Trockne gedampft und dann unterhalb 500° C vorsichtig verascht. Der Rückstand wird mit 5 ml konz. Salzsäure durch Erwärmen gelöst und die Lösung mit etwa 30 ml Wasser in einen 50 ml-Meßkolben übergespült. Man gibt 10 ml 20%ige Ammoniumacetat- und 5 ml 0,2%ige wäßrige Aluminonlösung zu, stellt mit verdünnter Salzsäure bzw. Ammoniak auf p_H 4,95 ± 0,05 ein und füllt auf 50 ml auf. Die Messung erfolgt gegen einen Blindansatz in einer 10 mm-Küvette bei 530 mμ. Die Eichkurve wird mit Aluminiumtestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. — *Zur Bestimmung des Magnesiums* wird die wäßrige Phase der Aluminiumextraktion mit 2 ml Schwefelsäure (1 : 1) und 5 ml konz. Salpetersäure zum Rauchen erhitzt, bis die organische Substanz zerstört ist. Dann wird bis zur Trockne und Entfernung der Ammoniumsalze abgeraucht. Nach dem Abkühlen löst man den Rückstand in 5 ml 2 n Salzsäure und 15 ml Wasser, fügt 5 ml 10%ige Diammoniumphosphatlösung und 5 ml Ammoniak (1 + 1) zu, rührt kräftig durch und läßt an kühlem Ort über Nacht absitzen. Man filtriert den Niederschlag und wäscht mit 1%iger Ammoniaklösung aus. Danach löst man den Niederschlag mit einem Minimum an 2 n Salzsäure in das Fällungsgefäß zurück, dampft zur Trockne, nimmt mit 5 ml 2 n Salzsäure auf, erhitzt bis zum Sieden und fällt nach Zugabe von 15 ml Wasser wie beschrieben das Magnesium erneut aus. Die Bestimmung erfolgt in bekannter Weise als Magnesiumpyrophosphat. — In Zusatzversuchen betrug der Analysenfehler bei der Bestimmung von 0,010—0,050 mg Al maximal + 0,003 mg Al, bei der Bestimmung von 0,10—1,5 mg Mg maximal — 0,05 mg Mg. Die Abtrennung des Titans nach der Schwefligsäuremethode liefert niedrigere Aluminium- und Magnesiumwerte. H. Pohl.

Für die mikrovolumetrische Bestimmung von Zinn in metallischem Zinn sowie in Zinn- und Bleilegierungen eignet sich nach Ch. Cimerman und M. Ariel[1] eine Modifikation der Bestimmungsmethode von R. Höltje[2], die auf der Reduktion mit metallischem Eisen und darauffolgender Titration mit Jodat-Jodidlösung beruht. Die Untersuchungen der Verf. zeigten, daß die Ergebnisse stark durch die Größe und Form des Reaktionsgefäßes beeinflußt werden. Am günstigsten erwies sich ein Kjeldahl-Kolben von 30 ml Inhalt. Das Ferrum reductum wird auf einmal zugegeben und die Säurekonzentration gegenüber der Arbeitsweise von Höltje erhöht. Die Reduktion ist dann nach 30—40 min beendet. — Zur *Bestimmung von Zinn* in *metallischem Zinn* werden 1—5 mg in 4—8 ml verdünnter Salzsäure im Kjeldahl-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 10—21 (1953). Inst. Technol., Haifa (Israel).
[2] Z. anorg. allg. Chem. **198**, 387 (1931); vgl. diese Z. **87**, 226 (1932).

Kolben gelöst, 0,3 g Ferrum reductum, 10 mg Kaliumjodid und 2 ml konz. Salzsäure zugegeben, mit bidestilliertem Wasser wird der Kolbenhals abgespritzt und auf 15 ml verdünnt. Man leitet durch eine Capillare einen starken Kohlendioxydstrom ein, erwärmt 30 min auf dem Wasserbad, gibt, wenn noch nicht das gesamte Eisen gelöst ist, nochmals 0,5—1 ml konz. Salzsäure hinzu und erwärmt weiter bis zur vollständigen Auflösung. Dann wird in Eis abgekühlt, 0,1 ml einer 1%igen Stärkelösung hinzugesetzt und mit 0,1 n Jodid-Jodatlösung titriert. Die Jodid-Jodatlösung wird erhalten durch Auflösen von 0,3567 g KJO_3 in 200 ml H_2O, welches 1 g NaOH und 2—3 g KJ enthält, und Auffüllen zum Liter; 1 ml entspricht 0,5935 mg Sn. — Von *Zinnlegierungen* werden 1—5 mg in 1 ml konz. Salzsäure unter Zusatz von 1—2 Tropfen Perhydrol gelöst und zunächst mit 0,3—0,4 g Fe-Pulver versetzt, um Antimon und Kupfer zu reduzieren. Nach 2—3 min saugt man durch ein Filterstäbchen in einen KJELDAHL-Kolben und behandelt die Lösung, wie oben beschrieben, weiter. — Ähnlich ist die *Bestimmung in Bleilegierungen*. Man löst 1—3 mg in 2,5 ml konz. Salzsäure und 2—3 Tropfen Perhydrol. Die Flüssigkeit muß gelblich sein, andernfalls wird noch 1 Tropfen Perhydrol zugegeben. Dann wird die Lösung in üblicher Weise weiter verarbeitet. — Die relativen Fehler der Bestimmungen betragen meist weniger als 0,4%. G. DENK.

Zur Kohlenstoffbestimmung in Metallen haben J. E. STILL, L. A. DAUNCEY und R. C. CHIRNSIDE[1] die konduktometrische Methode von K. GARDNER, W. J. ROWLAND und H. THOMAS[2] verbessert. Man verbrennt die Probe im Sauerstoffstrom bei 1200° C für Eisen und unlegierten Stahl, bei 1250° C für rostfreie Stähle, die Nickel, Chrom, Kobalt und Wolfram enthalten, bzw. bei 1300° C für titanhaltige Legierungen. Das entstandene Kohlendioxyd wird in 0,5%iger, mit Netzmittel (Lissapol N) versetzter Barytlauge absorbiert. Aus einem Vergleich der Leitfähigkeit dieser Lösung vor und nach der CO_2-Absorption kann ein Kohlenstoffgehalt von 0,03—3% C in etwa 1 g Probe in 25—40 min mit einer Genauigkeit von 0,5 bis 2% bestimmt werden. Durch Variation der Einwaage von 0,1—3 g läßt sich der Bestimmungsbereich auf 8% bis herunter auf 0,01% Kohlenstoff ausdehnen. Bei extrem geringen Kohlenstoffgehalten verwendet man Natronlauge zur Absorption (0,5%ige Lösung). Die Leitfähigkeitsmessung wird in einem speziell für diesen Zweck aus Perspex (Plexiglas) konstruierten Gefäß vorgenommen, das während des Durchleitens des mit CO_2 beladenen Sauerstoffstroms durch die Lösung eine einwandfreie Messung gestattet. Man führt die Messung im Thermostaten durch und sorgt für kapazitativen Abgleich. Normaler 50 Perioden-Wechselstrom wird verwendet, als Nullinstrument dient ein Vibrationsgalvanometer.

K. BRODERSEN.

Für die Bestimmung von Stickstoff in Zirkonium benutzen J. F. RODGERS und G. J. HARTER[3] eine Modifikation der von H. F. BEEGHLY[4] für die Bestimmung von Stickstoff in Stahl entwickelten Methode. Das Metall wird in Salzsäure unter Zusatz von Flußsäure gelöst, nach Zugabe von Natronlauge wird im Wasserdampfstrom destilliert und die Färbung, die das Destillat mit NESSLERS Reagens ergibt, mit einem Elektrophotometer gemessen. — *Ausführung.* 1,0 g Zirkonium wird in einem 100 ml-Destillierkolben unter Erwärmen mit 25 ml Salzsäure (1:1) und

---

[1] Analyst (London) **79**, 4—17 (1954). General Elektric Co., Ltd., Wembley, Middles. (England).

[2] Analyst (London) **75**, 173 (1950); vgl. diese Z. **133**, 235 (1951).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 395—396 (1954). Westinghouse Electric. Corp., Pittsburgh, Pa. (USA).

[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 137 (1942); vgl. auch diese Z. **132**, 156 (1951)

15 Tropfen 48%iger Flußsäure gelöst. Man leitet so lange N-freien Wasserdampf durch die Lösung, bis das Destillat mit NESSLERS Reagens keine Färbung mehr ergibt, fügt dann vorsichtig, so daß sich die 2 Schichten nicht vermischen, 15—20 ml 60%ige Natronlauge hinzu, destilliert 6 min, gibt zum Destillat 1 ml NESSLERS Reagens, verdünnt auf 50 ml und mißt die Absorption (z. B. mit einem Fisher-Elektrophotometer mit Filter 425 B). Die Eichkurve wird ebenso mit bekannten Mengen Stickstoff aufgestellt. — Um N-freies Wasser zu erhalten, gibt man dest. Wasser durch einen Ionenaustauscher, der aus 2 Volumteilen Amberlite IRA-400 und 1 Volumteil Amberlite IR-120-H besteht. G. DENK.

Zur genauen Bestimmung von Verunreinigungen in Germanium und Silicium eignen sich nach C. L. LUKE und M. E. CAMPBELL[1] photometrische Methoden, mit denen noch 0,1—1 Tl. je Million (p.p.m.) As, Sb, P und Cu in Germanium und GeO_2 und 1—10 p.p.m. As in Silicium ermittelt werden können. — *Arsen.* Das fein gepulverte Ge oder GeO_2 wird mit Oxalsäurelösung und Perhydrol gelöst. Nachdem das überschüssige Wasserstoffperoxyd durch Erhitzen zerstört ist, fügt man 20%ige KJ-Lösung und frisch bereitete 5%ige Na-Metabisulfitlösung zur verd. Lösung bei 50° C zur Reduktion hinzu, schüttelt nach 15 min bei 35° C mit einer 0,1%igen Lösung von Diäthylammonium-diäthyldithiocarbaminat in Chloroform aus und anschließend noch mit Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Perchlorsäure, Salpeter- und Salzsäure eingeengt (175° C), bis Dämpfe von $HClO_4$ entweichen, dann mit konz. Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert, wieder mit einer geringen Menge überschüssiger Salzsäure versetzt und mit 0,3%iger Kaliumbromatlösung bis zur Entfärbung geschüttelt. Nach Zugabe einer Lösung von Ammoniummolybdat und Hydrazinsulfat bleibt die Lösung 5 min in kochendem Wasser und wird dann mit $\lambda = 840$ mμ photometrisch gemessen. — Um in Silicium das Arsen zu bestimmen, wird das pulverisierte Material in Natronlauge gelöst, anschließend Salzsäure, KJ- und Metabisulfit-Lösung zugegeben und dann weiter verarbeitet, wie oben beschrieben. — *Phosphor.* Unter Zusatz von HCl, HNO_3 und $HClO_4$ wird das gesamte Germanium als $GeCl_4$ abdestilliert. Dann wird mit HBr eingedampft, wobei sich As, Sb und Se verflüchtigen. Durch Blei wird das Kupfer ausgeschieden, durch Natriumfluoroborat u. U. vorhandenes Zirkonphosphat gelöst. Nach Neutralisation gegen Methylrot wird weiter verfahren wie bei der As-Bestimmung.— *Antimon.* Ge wird wieder als $GeCl_4$ verflüchtigt, dann Sb mit Cer(IV)-sulfatlösung oxydiert, eine 0,1%ige Lösung von Rhodamin B zugegeben und mit $\lambda = 565$ mμ photometriert. Tl, Au und Fe stören. Von Tl kann Antimon in dreiwertiger Form durch Extraktion mit Kupferron und Chloroform getrennt werden, Au kann mit Se als Sammler zu Metall reduziert werden. — *Kupfer.* Nach dem Abdestillieren von $GeCl_4$ wird Hydroxylammoniumchlorid und Natriumcitrat zugegeben und die Lösung mit Ammoniak gegen Kongopapier ($p_H \sim 4$) neutralisiert. Man versetzt mit einer 0,1%igen Lösung von Neo-Cuproin, schüttelt mit Chloroform aus und mißt die Chloroformschicht mit $\lambda = 457$ mμ. — Für alle Bestimmungen müssen Eichkurven mit bekannten Mengen aufgestellt werden. Einzelheiten der sehr ausführlich beschriebenen Methoden mögen im Original nachgelesen werden. G. DENK.

Die Bestimmung von Silber in Blei kann nach G. MANNELLI[2] auf volumetrischem Wege durch Titration mit Kaliumjodid in Ammoniumacetatlösung unter Verwendung von Bromphenolblau als Adsorptionsindicator[3] erfolgen. In

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1588—1593 (1953). Bell Telephone Lab., Inc., Murray Hill. N. J. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 232—234 (1953). Univ. Florenz (Italien).

[3] Vgl. KOLTHOFF, I. M.: diese Z. **71**, 235 (1927).

Ammoniumacetatlösung fällt PbJ_2 nicht aus, während AgJ darin unlöslich ist. — *Ausführung.* Die eingewogene Probe (etwa 1 g, je nach der Menge an Silber, die zu erwarten ist) wird mit 2 ml Wasser und 6 ml konz. Salpetersäure zersetzt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion dampft man auf dem Wasserbad bis zur Trockne ein, gibt einige ml Wasser hinzu und 2—5 ml 30%ige Ammoniumacetatlösung sowie 2—3 Tropfen 0,1%ige wäßrige Bromphenolblaulösung (Natriumsalz). Man titriert mit 0,02 n oder verdünnterer KJ-Lösung. Der anfangs violett gefärbte Indicator nimmt am Äquivalenzpunkt Purpurfarbe an. In schwach sauren Lösungen sieht der Indicator am Anfang graupurpur aus, wird dann grüngrau und am Äquivalenzpunkt wieder graupurpur. Mengen in der Größenordnung von 10^{-4} g Ag können bis zu einem Verhältnis von Ag:Pb $\approx$ 1:14000 titriert werden.

Barbara Grüttner.

Die polarographische Antimonbestimmung in Blei-Antimonlegierungen gelingt nach H. F. Hourigan und J. W. Robinson[1] nach folgender Vorschrift schnell und zuverlässig. 0,25 g der Legierung mit etwa 0,8% Antimon werden nach dem Auswalzen in 15 ml konz. Salzsäure unter Zusatz von 1 ml Brom gelöst. Nach Zusatz von 2,5 ml 20 Vol %igem Wasserstoffperoxyd wird zum Sieden erhitzt und so lange eingedampft bis Bleichlorid kristallisiert. Die Lösung wird dann mit 4 ml gesättigter Kaliumchloridlösung und 6,5 ml Gelatinelösung (0,8 g in 100 ml 10 m Salzsäure) auf 25 ml aufgefüllt. Nach dem Absitzen wird ein aliquoter Teil der klaren Lösung in üblicher Weise polarographiert und die zweite Stufe bei — 0,15 V (Sb^{3+}/Sb-Stufe) durch Vergleich mit unter genau den gleichen Bedingungen angefertigten Eichpolarogrammen ausgewertet. — Die Methode ist in KCl-, oder auch in LiCl- oder NH_4Cl-haltigen Lösungen (nicht aber in NaCl-haltigen Lösungen) zuverlässig. wenn die Konzentration der Salzsäure zwischen 4 und 8 m liegt und die des Bleis 0,03 m und des Antimons 0,0002 m nicht übersteigt. Sn, Cu, und Bi stören und müssen entfernt werden. Der Fehler der Methode liegt innerhalb 0,02% bei 1% Antimongehalt in der Legierung.

K. Cruse.

Die Zinkbestimmung neben Uran (in Legierungen) ist nach Untersuchungen von J. S. Fritz, M. O. Fulda, S. L. Margerum und E. I. Lane[2] durch Titration mit Komplexonlösung und Murexid als Indicator möglich, wenn man das Uran durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat maskiert. Uran wird wie üblich nach Reduktion im Bleireduktor[3] cerimetrisch bestimmt. — *Ausführung.* Man löst 0,4 g der bis zu 20% Uran enthaltenden Legierung in 10 ml Salzsäure, gibt wenn nötig zur Lösung Perhydrol zu und füllt im 200 ml-Meßkolben zur Marke auf. 5 ml dieser Lösung werden auf 70 ml verdünnt und in genau 10,0 ml einer 0,05 m Komplexon III-lösung eingegossen. Nun gibt man 2—3 g festes Natriumhydrogencarbonat zu, bis eine klare Lösung entsteht, bringt den p_H-Wert mit Salzsäure oder 10%iger Natronlauge auf 8—8,5 und titriert mit 0,05 m Zinkchloridlösung (3,3 g Zink in 20 ml konz. Salzsäure lösen und zum Liter auffüllen) unter Verwendung von 5—10 Tropfen einer 1%igen Murexidlösung als Indicator zurück. Als Indicatorfehler subtrahiert man 0,02 ml der Zinklösung. Die auftretende Farbänderung nach orange wird als Endpunkt genommen. Keinesfalls darf Ammoniak zur p_H-Einstellung verwendet werden.

K. Brodersen.

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 281—291 (1954). Post Office Engin. Deptm. Birmingham (England).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 513—516 (1954). State College, Ames, Iowa.

[3] Cooke, W. D., F. Hazel and W. M. McNabb: Analyt. Chemistry **22**, 654 (1950); vgl. diese Z. **132**, 56 (1951).